



SECCIÓN DE POSTGRADO Y TÍTULOS PROPIOS

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Proyecto Fin de Período Formativo de Doctorado

**“RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA
ABRASIÓN DE POLÍMEROS TÉCNICOS Y
NANOCOMPOSITES”**

Autor: Gonzalo Ojados Sánchez.

Directores: José Sanes Molina

María Dolores Bermúdez Olivares

Cartagena, Septiembre de 2013

Índice

Abreviaturas y Símbolos	i
I. Introducción	1
1.1. Polímeros	1
1.1.1. Resinas epoxi	2
1.1.1.1. Propiedades de las resinas epoxi	3
1.1.1.2. Aplicaciones de las resinas epoxi	4
1.1.2. Polimetilmetacrilato	5
1.1.2.1. Propiedades del polimetilmetacrilato	6
1.1.2.2. Aplicaciones	7
1.1.3. Polieterimida	8
1.1.4. Aditivos de polímeros	8
1.1.4.1. Aditivos antidesgaste	10
1.1.4.2. Nanoaditivos	12
1.2. Nanotubos de carbono	13
1.2.1. Introducción	13
1.2.2. Morfología y tipos de nanotubos de carbono	14
1.2.3. Propiedades de los nanotubos de carbono	16
1.2.3.1. Propiedades mecánicas	16
1.2.3.2. Propiedades térmicas	16
1.2.3.3. Propiedades eléctricas	17
1.2.3.4. Propiedades ópticas	17
1.2.4. Modificación y funcionalización	18
1.2.5. Nanotubos de carbono en matrices poliméricas	19
1.3. Líquidos Iónicos (LI)	19
1.3.1. Introducción	19
1.3.2. Propiedades de los líquidos iónicos	20
1.3.3. Aplicaciones de los líquidos iónicos	22
1.3.3.1. Líquidos iónicos como lubricantes de metales y cerámicos	24
1.3.3.2. Líquidos iónicos como modificadores de NT	25
1.3.3.3. Líquidos iónicos en nanotecnología	25
1.4. Tribología de polímeros	25
1.4.1. Fricción de polímeros contra metales	25
1.4.2. Desgaste en polímeros	26
1.4.2.1. Mecanismos de desgaste en polímeros	26
1.4.2.1.1. Desgaste abrasivo en polímeros	26
1.4.2.1.2. Desgaste adhesivo	27

1.4.2.1.3. Desgaste por fatiga.....	28
1.4.3. Resistencia al rayado	28
1.4.4. Tribología de nanocomposites de matriz polimérica con nanorefuerzos.....	30
1.4.5. Estudios sobre la resistencia al rayado en polímeros	31
1.4.5.1. Estudios de rayado en RE	31
1.4.5.2. Estudios de rayado en PMMA	34
II. Objetivos	39
III. Materiales y Métodos Experimentales	41
3.1. Materiales utilizados en la experimentación	41
3.1.1. Polímeros.....	41
3.1.1.1. Resina epoxi.....	41
3.1.1.2. Polimetilmetacrilato	42
3.1.1.3. Polieterimida	43
3.1.2. Punzones de acero	45
3.1.3. Líquidos iónicos	46
3.1.3.1. L102	47
3.1.3.2. L108	48
3.1.3.3. LP106.....	50
3.1.3.4. DAd	51
3.1.3.5. MSu	53
3.1.4. Nanotubos de carbono.....	55
3.1.4.1. Características	55
3.1.4.2. Análisis del producto.....	55
3.1.4.3. Espectroscopía Raman.....	56
3.2. Equipos empleados en la experimentación.....	56
3.2.1. Equipos empleados para la obtención de probetas.....	56
3.2.1.1. Molino	56
3.2.1.2. Cámara de secado al vacío	57
3.2.1.3. Empastilladora metalográfica.....	58
3.2.1.4. Extrusora.....	59
3.2.1.5. Máquina de inyección	60
3.2.2. Equipos usados para acondicionamiento probetas	62
3.2.2.1. Pulidora metalográfica.....	62
3.2.2.2. Rugosímetro.....	63
3.2.2.3. Cámara climática	64
3.2.2.4. Cortadora de precisión	64
3.2.3. Equipos utilizados en técnicas de caracterización.....	64
3.2.3.1. Calorímetro diferencial de barrido	64
3.2.3.2. Termobalanza	65
3.2.3.3. Analizador dinámico-mecánico.....	66

3.2.3.4. Durómetro	67
3.2.3.5. Espectrofotómetro infrarrojo	67
3.2.3.6. Reómetro.....	67
3.2.3.7. Medidor de pH.....	69
3.2.3.8. Medidor de conductividad.....	69
3.2.3.9. Microperfilómetro	70
3.2.3.10. Microscopio electrónico de barrido	70
3.2.4. Equipos empleados en técnicas de ensayo	72
3.2.4.1. Tribómetro punzón sobre disco Implant Sciences	72
3.2.4.2. Tribómetro punzón sobre disco Microtest	72
3.2.4.3. Equipo de ensayos de rayado.....	73
3.3. Procedimiento experimental.....	75
3.3.1. Obtención de probetas.....	75
3.3.1.1. Probetas de resina epoxi	75
3.3.1.1.1. Preparación de NT modificados con LI (NTm)	75
3.3.1.1.2. Preparación de probetas de RE y de nuevas dispersiones	76
3.3.1.2. Preparación de probetas de PMMA.....	78
3.3.1.2.1. Probetas de PMMA (Buehler).....	79
3.3.1.2.2. Probetas de PMMA (Plexiglas)	81
3.3.1.3. Preparación de probetas de ULTEM.....	83
3.3.2. Técnicas de caracterización	83
3.3.2.1. Calorimetría de barrido diferencial (DSC).....	84
3.3.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	85
3.3.2.3. Análisis dinámico-mecánico (DMA)	86
3.3.2.4. Ensayos de dureza.....	88
3.3.2.5. Espectroscopía infrarroja (IR).....	89
3.3.2.6. Microperfilometría	89
3.3.2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	90
3.3.3. Ensayos tribológicos	91
3.3.3.1. Ensayos tribológicos punzón sobre disco	91
3.3.3.1.1. Determinación de los coeficientes de fricción	91
3.3.3.1.2. Determinación del volumen de desgaste	91
3.3.3.2. Ensayos de rayado.....	93
3.3.3.3. Ensayos tribológicos en resina epoxi (RE)	95
3.3.3.3.1. Ensayos tribológicos punzón sobre disco	95
3.3.3.3.2. Ensayos de rayado	96
3.3.3.4. Ensayos tribológicos en termoplásticos (PMMA y ULTEM).....	96
3.3.3.4.1. Ensayos tribológicos punzón sobre disco con lubricación.....	96
3.3.3.4.2. Ensayos en seco	96

IV. Discusión de resultados	99
4.1. Resina epoxi	100
4.1.1. Caracterización de NT modificados con LI (NTm)	100
4.1.2. Caracterización nuevas dispersiones en resina epoxi	102
4.1.2.1. Criofractura	102
4.1.2.2. Dureza	103
4.1.2.3. Propiedades térmicas de las nuevas dispersiones	103
4.1.2.4. Propiedades dinámico-mecánicas	105
4.1.3. Propiedades tribológicas de las nuevas dispersiones de resina epoxi	108
4.1.3.1. Ensayos punzón sobre disco	108
4.1.3.2. Ensayos de rayado	113
4.2. Polímeros termoplásticos (PMMA y ULTEM)	116
4.2.1. Propiedades térmicas	116
4.2.1.1. Probetas de PMMA	117
4.2.1.2. Probetas de ULTEM	118
4.2.2. Durezas	119
4.2.2.1. Durezas de las probetas de PMMA	119
4.2.2.2. Durezas probetas de ULTEM	120
4.2.3. Caracterización de nuevas dispersiones de PMMA	120
4.2.4. Resultados de los ensayos tribológicos en termoplásticos	122
4.2.4.1. Ensayos punzón sobre disco con lubricación	123
4.2.4.1.1. Resultados de los ensayos de lubricación externa en PMMA	124
4.2.4.1.2. Resultados de los ensayos de lubricación externa en ULTEM	127
4.2.4.2. Ensayos de rayado	130
4.2.4.2.1. Resistencia al rayado de discos comprimidos de PMMA	131
4.2.4.2.2. Resistencia al rayado de discos inyectados de PMMA	146
4.2.4.2.3. Resistencia al rayado de probetas de tracción de PMMA	150
4.2.4.2.4. Resistencia al rayado de discos inyectados de ULTEM	152
4.2.4.2.5. Resistencia al rayado de probetas de tracción de ULTEM	154
V. Conclusiones	157
VI. Bibliografía	159

Abreviaturas y Símbolos

ϵ_r	Constante dieléctrica relativa
μ	Coefficiente de fricción
ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
d	Anchura de la huella de desgaste
DAd	Adipato de 2-hidroxidietanolamonio
DGEBA	Digliciléter del bisfenol A
DMA	Análisis dinámico-mecánico
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
DWCNT	Nanotubos de carbono de pared doble
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida
k	Factor de desgaste
L/D	Relación longitud/diámetro husillo
LDPE	Polietileno de baja densidad
LI	Líquido Iónico
L102	Tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio
L108	Tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio
LP106	Hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio
LPV	Condiciones límite de presión x velocidad
MMA	Metacrilato de metilo
MSu	Succinato de 2-hidroxidietanolamonio
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
NH	Grupo amino
NT	Nanotubos de carbono
NTm	Nanotubos de carbono modificados con LI
OH	Grupo hidroxilo
PA6	Poliamida 6
PC	Policarbonato
PC+ZnO	Dispersiones de nanopartículas de ZnO en policarbonato
PC+ZnO+LI	Dispersiones de ZnO y LI en policarbonato
Pd	Profundidad de penetración
PE	Polietileno
PEI	Polieterimida
PET	Polietilentereftalato
PF	Resina fenol-formaldehído
PFPE	Perfluoropoliéter
PMMA	Polimetilmetacrilato

PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PS+LI	Dispersiones de LI1 en poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PV	Presión x velocidad
PVC	Policloruro de vinilo
r	Radio esférico del punzón
R	Radio de giro del punzón
R _a	Rugosidad media
RE	Resina epoxi
RE+LI	Dispersiones de LI1 en resina epoxi
Ref.	Referencia bibliográfica
Rh	Profundidad residual
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared simple
Tan δ	Tangente de pérdida
Td	Temperatura de descomposición
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
UV-V	Espectroscopía ultravioleta-visible
W	Volumen de desgaste
ZnO	Nanopartículas de óxido de cinc
ZnO-LI	Nanopartículas de ZnO funcionalizadas con líquido iónico

I. Introducción

I. Introducción

1.1. Polímeros

El desarrollo de la industria de los polímeros en la segunda mitad del siglo XX, ha sido muy importante y muestra signos de crecimiento constante para las próximas décadas. Actualmente, los polímeros son materiales de gran relevancia en nuestras sociedades modernas. Esta importancia se hace presente en numerosos ámbitos de nuestra vida cotidiana, y los encontramos en nuestros hogares, tejidos, electrodomésticos, automóviles, y en aplicaciones donde los requerimientos son muy exigentes como es el sector aeroespacial [1].

Como la propia palabra sugiere, los polímeros son materiales que están constituidos por gran cantidad de unidades que se repiten, dando lugar a moléculas de alto peso molecular, también denominadas macromoléculas [2]. Estas macromoléculas son las responsables de que estos materiales presenten propiedades únicas y diferenciadas del resto de materiales tradicionales como son los metales y las cerámicas. Entre las principales ventajas que presentan [3,4] podemos destacar:

- Baja densidad.
- Posibilidad de obtener piezas de geometrías complejas.
- Capacidad de modificación de propiedades mediante aditivos.
- Baja temperatura de procesado.
- Buenos aislantes térmicos y eléctricos.
- Bajos costes de producción.

Por el contrario algunas de las principales limitaciones son:

- Bajas temperaturas de servicio.
- Inflamabilidad.
- Baja resistencia a la deformación por fluencia.
- Son poco resistentes a la abrasión y al desgaste.
- Sufren degradación por efecto de la radiación ultravioleta.

El crecimiento de la industria del plástico ha ido acompañado de un desarrollo espectacular en el campo de los aditivos. Estos compuestos que son añadidos prácticamente a todos los polímeros, mejoran, incorporan o modifican las propiedades intrínsecas de los materiales poliméricos. Probablemente los aditivos más llamativos son las tintas y colorantes, pero podemos encontrar una gran variedad de sustancias que se utilizan como aditivos [5].

Los polímeros son, en general, compuestos de naturaleza orgánica, es decir, están formados por átomos de carbono unidos entre sí. Forman largas cadenas, debido a la capacidad del átomo de carbono para enlazarse consigo mismo, dando lugar a las macromoléculas que anteriormente citábamos. Aunque el carbono es el principal elemento de estas cadenas, podemos encontrar otros elementos como son hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre o flúor.

Los materiales poliméricos admiten un gran número de clasificaciones atendiendo a distintos aspectos o propiedades. Una clasificación ampliamente admitida es la que atiende al comportamiento frente a la temperatura o al comportamiento mecánico de estos materiales, así encontramos los termoplásticos, termoestables y elastómeros.

Los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, constituidos por moléculas que forman largas cadenas con poco entrecruzamiento entre sí. Se ablandan sin descomposición y pueden ser moldeados cuando se calientan y se endurecen en un estado vítreo cuando son suficientemente enfriados. Sus propiedades físicas dependen de su historial térmico, ya que se ven disminuidas generalmente si se funden y se moldean varias veces.

Polímeros como el poliestireno (PS), el polimetilmetacrilato (PMMA), el polipropileno (PP), el polietilentereftalato (PET), la poliamida 6 (PA6), el policarbonato (PC), y la polieterimida (PEI) son ejemplos que pertenecen a este grupo.

Los termoestables se preparan generalmente a partir de sustancias semifluidas de peso molecular relativamente bajo, las cuales alcanzan, cuando se someten a procesos adecuados, un alto grado de entrecruzamiento molecular formando materiales duros, que funden con descomposición o no funden y son generalmente insolubles en los disolventes más usuales.

Presentan algunas propiedades ventajosas respecto a los termoplásticos: mayor resistencia a la tracción y al impacto, mayor resistencia a los disolventes y a las temperaturas extremas. Entre las desventajas cabe citar las dificultades encontradas en su procesado (necesidad de curado), el carácter frágil del material y la imposibilidad de su reciclado.

Entre los más utilizados se encuentran la baquelita, una resina tipo fenol formaldehído (PF) utilizada principalmente en la industria electrónica y las resinas epoxi (RE) utilizadas como adhesivos y en plásticos reforzados.

A continuación se describen las características principales de los polímeros estudiados en el presente trabajo: un polímero termoestable como la resina epoxi (RE), un polímero de ingeniería como es el polimetilmetacrilato (PMMA) y un polímero de altas prestaciones como es la polieterimida (PEI).

1.1.1. Resinas epoxi

Las resinas epoxi se hallan entre los compuestos más utilizados dentro del grupo de los materiales poliméricos [1-2]. Bajo el nombre de resina epoxi se suele designar tanto al prepolímero como al producto final del proceso de curado o polimerización, puesto que ambos contienen grupos epóxido en su estructura.

El gran interés de las resinas epoxi se debe a la variedad extremadamente amplia de reacciones químicas en las que pueden tomar parte, y a la gran cantidad de materiales que pueden ser utilizados como agentes de curado, lo que da lugar a diferentes propiedades en el polímero final.

Dependiendo de la estructura química del agente de curado utilizado y de las condiciones del curado, es posible obtener polímeros con propiedades mecánicas que van desde la extrema flexibilidad hasta la completa dureza y rigidez, alto poder adhesivo, buena resistencia a la temperatura y altas propiedades aislantes [6-7].

Como resultado de esta versatilidad, estos productos han encontrado uso como adhesivos, pinturas y recubrimientos, textiles, aislantes eléctricos y como parte constituyente de materiales compuestos.

Las resinas epoxi son materiales que bajo determinadas condiciones (calor, radiación ultravioleta, presencia de un agente endurecedor), polimerizan dando lugar a materiales termoestables de notable resistencia que no pueden moldearse por la acción del calor. Una resina epoxi es capaz de reaccionar con un agente endurecedor (o simplemente *agente de curado*) originando polímeros formados por redes tridimensionales de cadenas ampliamente entrecruzadas. Este proceso de polimerización también recibe el nombre de *curado* [8].

1.1.1.1. Propiedades de las resinas epoxi

Las propiedades finales del polímero están ligadas al epóxido de partida y al agente de curado empleado, pero también a las condiciones bajo las cuales se realiza el proceso de curado [8]. Entre los agentes de curado más utilizados se encuentran las aminas debido a su gran reactividad.

Las resinas epoxi curadas con aminas se utilizan frecuentemente en la industria electrónica, aeroespacial y de la construcción, así como también en algunas aplicaciones en medicina y odontología. El proceso de curado afecta a la estructura química de la red tridimensional y, por tanto, determina las propiedades físicas finales del polímero.

Entre estas propiedades, cabe destacar:

- Buen aislamiento eléctrico.
- Excelente adherencia y poder de humectación en cualquier material, excepto en los polímeros olefínicos (PP, PE).
- Posibilidad de refuerzo utilizando fibra de vidrio, carbono o kevlar, consiguiendo composites con excelente resistencia mecánica.
- Baja contracción de curado y alta estabilidad dimensional.
- Buen comportamiento a temperaturas elevadas.
- Buena resistencia a la humedad y a los agentes químicos (fluidos corrosivos).

En la tabla 1.1 se recogen algunas de las principales características de una resina epoxi.

Tabla 1.1. Propiedades resina epoxi (CES 2010 Edupack).

Propiedades generales	
Densidad, g/cm ³	1,1 - 1,4
Precio, €/Kg	1,6 - 1,8
Propiedades mecánicas	
Resistencia a Tracción, MPa	45 - 89,6
Módulo de Young, GPa	2,35 - 2,47
Límite elástico, MPa	36 - 71,7
Alargamiento a la Rotura, %	3 - 6
Propiedades eléctricas	
Resistividad eléctrica, $\Omega \cdot m$	$10^{13} - 6 \times 10^{13}$
Constante dieléctrica, a 60 Hz	3,9 - 4,1
Rigidez dieléctrica, kV/mm	11,8 - 19,7
Propiedades térmicas	
Temperatura de transición vítrea, °C	67 - 167
Coef. dilatación lineal a 20°C, $\mu m/m^{\circ}C$	81 - 117
Máx. temperatura de servicio en aire, °C	122 - 138

1.1.1.2. Aplicaciones de las resinas epoxi

Dependiendo del peso molecular, las resinas epoxi pueden encontrar múltiples aplicaciones, desde adhesivos hasta recubrimientos para latas. Así se emplean en:

- Pinturas y acabados.
- Adhesivos.
- Construcción.
- Materiales compuestos.
- Sistemas eléctricos y electrónicos.
- Aplicaciones náuticas y aeronáuticas.
- Industria en general.

Las pinturas epoxi se usan tanto para proteger de la corrosión como para mejorar la adherencia de las posteriores capas de pintura. Su acabado superficial generalmente tiende a ser semibrillante, pero con el tiempo se vuelve mate. Se utilizan en interior y exterior de tuberías de agua a presión, enterradas o al aire, para fondos de cascos (como pintura de barrera), pintura de suelos industriales o de alto tráfico, para tanques, estructuras de acero sumergidas, maquinarias y equipos en ambientes industriales de alta agresividad.

Como adhesivos se caracterizan por poseer excelente resistencia a los agentes químicos, al calor y a la humedad, además de gran resistencia a la rotura por tracción y cizalla. Sirven para adherir gran cantidad de materiales, incluidos algunos plásticos. Se comercializan rígidas o flexibles, transparentes o con color y de secado rápido o lento.

Para la fabricación de materiales compuestos, se suelen reforzar con fibras, comúnmente fibra de vidrio o de carbono, para su uso en la fabricación de moldes y piezas maestras, laminados y extrusiones. Los resultados son más baratos, resistentes y rápidos de producir que otros materiales como madera, metal o plástico. Son muy utilizadas además en la escultura,

fabricación de piezas prefabricadas y para refuerzo de recuperación de elementos constructivos de gran valor.

En sistemas eléctricos y electrónicos, las resinas epoxi se comportan como óptimos aislantes eléctricos y se usan en muchos componentes y uniones eléctricas, para proteger de cortos, humedad, polvo, suciedades, etc. En la industria electrónica se utilizan para el encapsulado de los circuitos integrados, en transistores y en la fabricación de circuitos impresos.

1.1.2. Polimetilmetacrilato^[1]

Dentro de la familia de los polímeros y copolímeros, los acrílicos comprenden una amplia gama en los que el monómero pertenece a dos familias de ésteres: acrilatos y metacrilatos. Estos son utilizados por separado o combinados con otros monómeros, para la obtención de una gran variedad de productos (elastómeros flexibles, duros, suaves, termoplásticos, termoestables, etc.). Con este amplio abanico de características los acrílicos se producen en muchas formas, incluyendo perfiles, varillas, tubos, pastillas, bolas, soluciones, celosías y jarabes de reactivos.

Uno de los plásticos más empleados en ingeniería es el polimetilmetacrilato, también conocido por sus siglas PMMA. La presentación más frecuente en la industria del plástico es en granza, ("pellets" en inglés), o en láminas. La granza se emplea en el proceso de inyección o extrusión y las láminas o perfiles para termoformado o para mecanizado.

Compite en cuanto a aplicaciones con otros plásticos como el policarbonato (PC) o el poliestireno (PS), pero el acrílico destaca frente a otros plásticos transparentes en cuanto a resistencia a la intemperie, transparencia y resistencia al rayado.

En granza, el acrílico es un material higroscópico, razón por lo que es necesario secarlo antes de procesarlo.

Dentro de las principales marcas comerciales que podemos encontrar en el mercado se encuentra el "Policril", "Plexiglas", "Vitroflex" y "Lucite" sobre todo para planchas y granza.

La mayoría de los productos acrílicos se obtienen a partir del monómero del metacrilato de metilo (MMA). La producción de MMA es un proceso de dos pasos utilizando, cianuro de hidrógeno y metanol.

Los acrílicos se obtienen por polimerización de radicales libres que se inicia por un catalizador de peróxido, o por polimerización redox. Son varios los procesos de polimerización que se pueden emplear para producir resinas acrílicas: a granel, suspensión, emulsión y solución.

1.1.2.1. Propiedades del polimetilmetacrilato

El polimetilmetacrilato comercial (PMMA), es un material transparente, microscópico y amorfo cuando se observa a través de rayos-X. Por esta razón, aunque durante años se ha considerado al material como atáctico en su estructura, es conocido que el material comercial es más sindiotáctico que atáctico (54% sindiotáctico; 37% atáctico; y 9% isotáctico).

El PMMA comercial se presenta como un material plástico transparente duro en condiciones normales de uso (T_g de 104°C y naturaleza amorfa). Como ya se ha indicado anteriormente, el PMMA es un material duro, rígido, y transparente. Los PMMA comerciales tienen muy buena resistencia a la intemperie en comparación con otros termoplásticos. Presenta una resistencia al impacto, de unas 10 a 20 veces la del vidrio. Resistente a los rayos ultravioleta. Excelente aislante térmico y acústico. Ligero en comparación con el vidrio (aproximadamente la mitad). De dureza similar a la del aluminio, se raya fácilmente con cualquier objeto metálico.

Comparando las propiedades del PMMA con las de otros materiales, observamos que es algo más duro que el poliestireno (PS), pero es menos resistente que el acetato de celulosa o que los polímeros ABS. Es superior al vidrio sin tratar, en términos de resistencia al impacto, sin embargo, el perfil de acrílico debido a la configuración de doble curvatura, rompe con fractura concoidea. Los fragmentos rotos y los bordes pueden llegar a ser muy afilados.

Las propiedades ópticas del PMMA son particularmente interesantes ya que absorbe muy poca luz con un 4% de reflexión en la interfase polímero-aire. Así pues, la transmisión de la luz incidente normal a través de una hoja paralela de material acrílico libre de manchas es de aproximadamente del 92%, de ahí que sean muy utilizadas en el desarrollo de fibras ópticas.

En la tabla 1.2 reflejan las principales características del PMMA.

Tabla 1.2. Propiedades del PMMA (CES 2010 Edupack).

Propiedades generales	
Densidad, g/cm ³	1,17 - 1,2
Precio, €/kg	1,91 - 2,1
Propiedades mecánicas	
Resistencia a tracción, MPa	48,3 - 72,4
Módulo de Young, GPa	2,24 - 2,34
Límite elástico, MPa	53,8 - 72,4
Alargamiento a la rotura, %	2 - 5,5
Propiedades eléctricas	
Resistividad eléctrica, $\Omega \cdot m$	$3,3 \times 10^{15} - 3 \times 10^{16}$
Constante dieléctrica a 60 Hz	3,1 - 3,3
Rigidez dieléctrica, kV/mm	16,0 - 19,2
Propiedades térmicas	
Temperatura de transición vítrea, °C	100 - 110
Coef. de dilatación lineal, a 20 °C, $\mu m/mm^{\circ}C$	90 - 162
Máxima temperatura de servicio, °C	44 - 56

El polimetilmetacrilato es un buen aislante eléctrico, especialmente a baja frecuencia, pero es inferior a la de otros polímeros menos polares como el polietileno y el poliestireno, particularmente a altas frecuencias.

En cuanto a la solubilidad del PMMA, ésta es similar a la de otros polímeros amorfos. Es así disuelto o atacado por diversos disolventes orgánicos, incluidos los alcoholes. El PMMA también es atacado por ácidos inorgánicos, pero es resistente a los álcalis, agua y disoluciones salinas en agua.

1.1.2.2. Aplicaciones

En Europa el mercado del PMMA se reparte, según se muestra en el diagrama sectorial de la figura 1.1, en aplicaciones para el automóvil, iluminación, la industria de la construcción, la industria óptica, artículos para el hogar así como otras aplicaciones.

Las aplicaciones del PMMA son múltiples, entre otras: señalización, cartelería o expositores. Las ventajas de este material son muchas. Últimamente encontramos muchos diseños, colores y acabados en las planchas que abren un mundo de posibilidades para su uso en arquitectura y decoración.

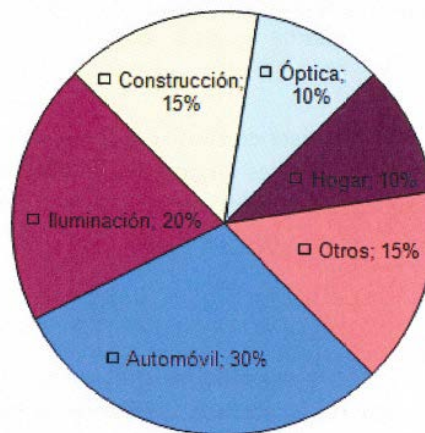


Figura 1.1. Principales aplicaciones en Europa del PMMA.

Uno de los principales usos del PMMA se deriva de su alta transmisión de luz y buenas propiedades a la intemperie. Es también un material de moldeo útil para aplicaciones donde la apariencia, la resistencia y la rigidez son requisitos que justifican el coste adicional del polímero, comparado con otros plásticos.

El material se utiliza perfectamente para señalización, así como para uso interior y exterior debido fundamentalmente a las buenas propiedades de resistencia a la intemperie. Es sobre todo en aparatos de iluminación donde el PMMA tiene una de sus principales aplicaciones sobre todo por su eficacia en la difusión de las fuentes de luz.

En aeronáutica también es muy empleado sobre todo aviones que vuelan a velocidades inferiores a 1 Mach. También encontramos este material en el cuerpo de la burbuja de los helicópteros.

Además, el PMMA está también presente en "films" transparentes para los productos alimenticios así como en máquinas incubadoras. La lámina de acrílico tiene muchas otras aplicaciones ya que tienen una considerable flexibilidad (baños y lavabos). Están disponibles en una amplia gama de colores, y son más baratos y mucho más ligeros que productos similares fabricados con otros materiales.

Debido a sus excelentes propiedades a la intemperie, transparencia y menor peso que el vidrio, se utiliza para la cúpula de colectores solares. En esta aplicación es importante utilizar una película de calor resistente entre la cúpula de acrílico y el material absorbente, tanto para reducir la pérdida de calor como para proteger el material acrílico. El PMMA ha sido utilizado también como base en las lámparas ultravioleta.

Sin embargo este material no ha sido capaz de competir con los policarbonatos en el ámbito de los discos compactos. Por otro lado, es adecuado para el almacenamiento óptico de datos. La aceptación a gran escala en el campo de las fibras ópticas se ha visto obstaculizada por problemas de obtención de material de un nivel aceptable de pureza.

El uso de materiales acrílicos para prótesis dentales, como ya se ha comentado anteriormente, es otra de las aplicaciones típicas de este material.

1.1.3. Polieterimida

Las polieterimidas son una clase de polímeros termoplásticos que tienen numerosas aplicaciones, en particular, en el área del moldeo por inyección. Por lo general son polímeros de altas prestaciones que tienen excelentes propiedades. Sin embargo, uno de los inconvenientes de la aplicación de la polieterimida es su escasa resistencia al impacto. Los artículos moldeados hechos con polieterimida son algo frágiles. Por tanto, sería deseable aumentar la resistencia al impacto de la polieterimida sin sacrificar las otras excelentes propiedades que presenta. La mejora de la resistencia al impacto permitirá un mayor número de usos. La polieterimida la comercializa Sabic IP en Mount Vernon, Indiana y en Cartagena, España, bajo la marca comercial resinas ULTEM®.

1.1.4. Aditivos de polímeros [5,9]

Los aditivos son sustancias dispersas en la masa del polímero que se utilizan para modificar sus propiedades, empleándose tanto en termoplásticos como termoestables y cauchos.

Los aditivos se clasifican según la función que realizan en el material, siendo los principales tipos los que se recogen en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Aditivos de polímeros.

Denominación	Función	Aditivo
Agentes de refuerzo	Mejora de las propiedades mecánicas	Fibras de vidrio o sintéticas, poliamidas aromáticas, nanopartículas y nanotubos de carbono
Cargas	Mejora de la procesabilidad, reducción de costos	Arcilla, talco, mica
Retardadores de llama	Reducción de la inflamabilidad	Decabromobifeniléter, Hexabromociclododecano
Espumantes	Producción de espuma, materiales ligeros y aislantes térmicos y acústicos	Pentano, hidrazina, aire, anhídrido carbónico
Estabilizantes térmicos	Resistencia a la degradación térmica	Aminas aromáticas, fosfitos orgánicos
Estabilizantes a la luz ultravioleta	Resistencia a la degradación UV	Negro de carbono, benzotriazol
Colorantes y pigmentos	Modificar el color	Óxidos metálicos
Plastificantes	Reducir la rigidez del polímero, mejorar su procesabilidad	Ftalato de dioctilo, cristales líquidos
Agentes de curado	Producir un polímero entrecruzado, termoestable, partiendo de un polímero ramificado	Peróxidos orgánicos
Lubricantes	Disminuir la fuerza de rozamiento y el desgaste entre dos superficies	Silicona, PTFE, grafito, MoS ₂ , líquidos iónicos
Antiestáticos	Descarga de las cargas electrostáticas	Éteres, ésteres de ácidos grasos
Biocidas	Evitar ataques y crecimientos de cultivos microbianos	Fenoles

Han de cumplir ciertos requerimientos para poder ser incorporados al material, como no ser volátiles a la temperatura de transformación, ni migrar hacia el exterior para no producir contaminación en los productos que estén en contacto con los mismos. No deben tener ningún efecto nocivo ni durante su manipulación ni durante su uso.

La mayor proporción de aditivos de los polímeros corresponde a las cargas y plastificantes, como muestra la figura 1.2.

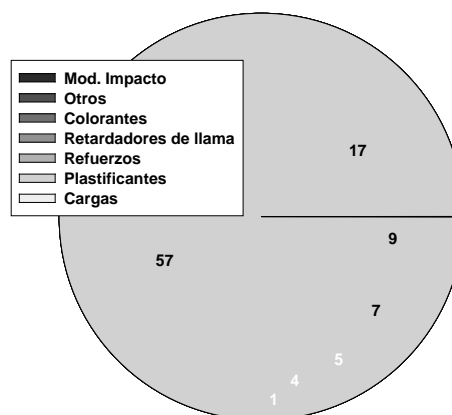


Figura 1.2. Porcentaje de utilización de los diferentes tipos de aditivos.

1.1.4.1. Aditivos antidesgaste

Los parámetros tribológicos que se emplean para medir la capacidad de una mezcla polimérica son los siguientes:

1. **Coefficiente de fricción.** Es la resistencia al movimiento de un cuerpo sobre una superficie. Puede ser estático -la fuerza necesaria para iniciar el movimiento-, o dinámico -la fuerza necesaria para mantener el movimiento.
2. **Límite PV.** Indica el producto máximo de presión y velocidad más allá del cual aparece una inestabilidad térmica seguida de un fallo del componente.
3. **Factor de desgaste.** Es un coeficiente que indica la resistencia al desgaste del material y se basa en la pérdida de volumen de la pieza desgastada.

Los aditivos empleados para reducir la fricción y el desgaste en los materiales poliméricos de uso más común son:

- **PTFE, politetrafluoroetileno [10].** El PTFE presenta el coeficiente de fricción más bajo de los lubricantes internos conocidos para su aplicación en termoplásticos (0,02), reduciendo el coeficiente de desgaste. Las partículas de PTFE en el compuesto se rompen creando un film de PTFE sobre la superficie del termoplástico. Este film se transfiere a las superficies de desgaste formando una capa lubricada entre el termoplástico y el metal o plástico sobre el que desliza. Por lo general las cargas de PTFE del 15% en el caso de elastómeros y polímeros amorfos y de un 20% para los polímeros cristalinos proporcionan los índices de desgaste más bajos. Cargas más altas de PTFE tienen efectos mínimos en la reducción del índice de desgaste, si bien decrece el coeficiente de rozamiento.
- **Silicona.** Actúa como un lubricante límite porque cuando se añade a un termoplástico migra hacia la superficie lentamente formando una película delgada y continua. La silicona se suministra con diferentes grados de viscosidad, cuanta más baja sea ésta el lubricante es más fluido y migrará a la superficie de forma más rápida. Esto resulta particularmente importante en aplicaciones de desgaste que actúan de forma discontinua. Sin embargo si la viscosidad del aditivo es demasiado baja la silicona puede vaporizarse durante el proceso o migrar muy rápidamente a la parte de desgaste, por lo que resulta de gran importancia a la hora de estimar la vida en servicio del material. En la mayoría de las aplicaciones con termoplásticos se emplean siliconas con viscosidades comprendidas entre 10.000 y 60.000 centistokes.

La silicona se emplea en aplicaciones donde se requiere de altas velocidades, y bajas presiones de contacto, tales como teclados y componentes de impresoras.

Cuando la silicona y el PTFE se emplean juntos, se complementan los efectos de cada uno, creando un efecto sinérgico en su acción antidesgaste. Durante el periodo inicial de rotura de la superficie se produce la lubricación por efecto de la silicona que migra a la misma. Después, interactúan ambas de forma sinérgica. (Figura 1.3).

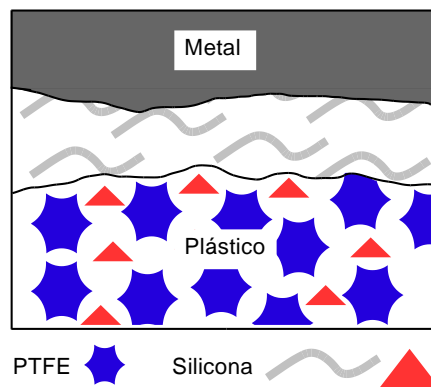


Figura 1.3. Efecto sinérgico de silicona y PTFE en lubricación de contactos metal-polímero.

- **Disulfuro de Molibdeno.** Este lubricante sólido se emplea fundamentalmente con el nylon, pudiendo reducir el coeficiente de desgaste e incrementando el límite PV. Además de las cualidades de lubricación aportadas al polímero también actúa como un agente nucleante, que facilita el moldeo consiguiendo una cristalinidad más alta.

El disulfuro de molibdeno presenta una alta afinidad con los metales. Una vez en contacto con ellos, rellena los poros microscópicos del metal, haciendo que la superficie sea más deslizante. Es por ello que se emplea en aplicaciones en las que el nylon desliza contra un metal, tales como cojinetes, manguitos, etc.

- **Grafito.** Los polvos de grafito presentan una baja fricción, soportando altas temperaturas por lo que se emplean en la lubricación de partes metálicas en un régimen de lubricación límite. Su estructura en capas facilita el deslizamiento, dando lugar a una fricción muy baja, especialmente en ambientes acuosos. Esto hace del grafito un excelente aditivo en aplicaciones que transcurren bajo el agua, como los contadores de agua, válvulas marinas, etc. Los coeficientes de fricción y desgaste disminuyen alcanzando valores intermedios entre el del material base y los obtenidos cuando se añaden PTFE/siliconas.
- **Fibra de Poliaramida.** Esta fibra es un polímero cristal líquido, y es conocida comercialmente como el nombre de Kevlar®. Es más blanda y menos abrasiva que las fibras de vidrio o de carbono. Se emplean en un 15% en peso, reduciendo de forma drástica el factor de desgaste. Usada en conjunción con PTFE la disminución del coeficiente de desgaste y de rozamiento es aún mayor. La principal ventaja del refuerzo con la fibra de aramida es en desgaste frente a materiales blandos como el latón, aluminio o bronce. Este descenso se produce por disminución de las partículas abrasivas de metal desgastado.
- **Fibra de carbono.** Mejora las propiedades térmicas y mecánicas. Sin embargo, incrementa la conductividad térmica y eléctrica. Puesto que el límite PV de un termoplástico está directamente relacionado con la conductividad térmica y la resistencia al *creep*, se produce un incremento de los límites de operación del compuesto. Los coeficientes de fricción resultan también menores. Con contenidos entre el 10-15% o mayores la conductividad eléctrica de estas fibras hacen que se disipe la corriente electrostática. Los refuerzos de fibra de carbono mejoran la

resistencia al desgaste del polímero actuando en un mayor grado que lo haría una carga equivalente de fibra de vidrio.

- **Fibra de vidrio.** Mejora las propiedades mecánicas y térmicas del polímero base, lo que incrementa el límite presión por velocidad (PV). Sin embargo, se incrementa el coeficiente de fricción y desgaste, los cuales pueden ser mejorados mediante la adición de lubricantes como el PTFE o siliconas.
- **Cristales líquidos.** La adición de determinados cristales líquidos puede disminuir el coeficiente de fricción y el factor de desgaste en polímeros. Se ha comprobado el efecto lubricante de ciertos cristales líquidos como el 4,4'-dibutilazobenceno sobre polímeros tales como poliestireno y estireno-acrilonitrilo en ensayos tribológicos tanto en ausencia de desgaste como en ensayos punzón sobre disco, contra aceros AISI 316L y AISI 52100.
- **Líquidos iónicos.** Se han utilizado líquidos iónicos como aditivos lubricantes internos de polímeros [11-12]. En polímeros termoestables [13], se ha estudiado el efecto de la concentración del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio sobre las propiedades tribológicas de nuevas dispersiones de resina epoxi. Conforme aumenta el porcentaje en peso de LI en la matriz de resina se aprecia una disminución tanto del coeficiente de fricción como del factor de desgaste. En polímeros termoplásticos como PS y PA6 también se han utilizado como aditivos lubricantes internos y para lubricación externa en distintos contactos polímero-metal [11-12].

1.1.4.2. Nanoaditivos

Se entiende por nanoaditivo todo material o estructura en el que al menos una de sus dimensiones sea inferior a 100nm [14-15]. Esta definición no es fruto de una elección arbitraria, sino más bien está basada en principios bien establecidos que gobiernan el comportamiento del material. En concreto, dentro de la escala en estudio, entran en juego las interacciones intermoleculares, como las fuerzas de Van der Waals y las atracciones electrostáticas, cuyo rango de acción comprende desde unos amstrongs, hasta escasos nanómetros. En el momento en el que el rango de los materiales es del orden del alcance de las fuerzas, se presenta una gran proporción de moléculas o átomos superficiales en el seno del material. De esta manera surgen propiedades únicas cuando en el seno de un material se introducen nanoaditivos con gran superficie específica.

De especial importancia son las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, ya que algunas nanopartículas poseen propiedades electrónicas únicas [16-17]. También son de interés las propiedades mecánicas, dado por un lado la alta resistencia teórica de algunas de las nanoestructuras, y la creación de una interfase nanoaditivo-matriz con propiedades mejoradas, que en el caso de una correcta dispersión de nanopartículas en matriz polimérica, pueden ocupar todo el espacio del material para muy bajas proporciones de adición [18]. Otras propiedades únicas que otorgan los aditivos de escala nanométrica son propiedades antimicrobianas y propiedades barrera a los gases.

En la Tabla 1.4 se resumen algunas de las propiedades que proporcionan los nanoaditivos cuando se utilizan en recubrimientos.

Tabla 1.4. Nanoaditivos y propiedades que aportan.

Propiedad	Nanoaditivos utilizados
Acción antimicrobiana	CuO, TiO ₂ , ZnO, Ag
Anticorrosión	Nanoarcillas, Bohemita
Barrera a los gases	Nanoarcillas
Conductividad Eléctrica	ITO, ATO, SnO ₂ , nanotubos
Retardo a llama	Nanoarcillas
Absorción/reflexión IR	ITO, ATO, TiO ₂ , In ₂ O ₃
Resistencia mecánica, rayado	ZrO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Fotocatálisis, autolimpieza	TiO ₂ , ZnO
Estabilidad UV	TiO ₂ , ZnO, BaSO ₄ , CeO ₂

1.2. Nanotubos de carbono

1.2.1. Introducción

Los nanotubos de carbono [19-23] son estructuras nanométricas unidimensionales formadas por carbono. La historia de los nanotubos tiene distintas interpretaciones en la literatura [24]. Se tiene constancia de la primera observación de nanotubos de pared múltiple en los años 50 [25], si bien es comúnmente aceptado que su producción data de los años 1970 [26], con la preparación de filamentos de carbono mediante la descomposición de hidrocarburos a altas temperaturas en presencia de partículas de metales de transición. La preparación de nuevas especies carbonosas alcanzó un hito con el descubrimiento de los fullerenos por Kroto y Smalley en los años 1980 [27]. Los fullerenos son nanoesferas formadas por 60 a 70 átomos de carbono, unidos de forma covalente, presentando una alternancia de pentágonos y hexágonos de forma similar a un balón de fútbol [28]. A principios de los años 1990 los descubridores de los fullerenos planteaban la posibilidad de la existencia de nanotubos de carbono de pared simple como un caso particular de fullerenos.

El verdadero hito que marca el descubrimiento de los nanotubos de carbono se presenta en agosto de 1991, cuando S. Iijima, publicó la observación directa mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HR-TEM de estructuras tubulares gráficas con los bordes terminados [29]. Mientras que la observación experimental inicial de Iijima se limitó a nanotubos de carbono de pared múltiple MWCNT, menos de dos años después se descubrió experimentalmente la existencia de nanotubos de carbono de pared simple SWCNT, por el propio Iijima y su grupo en los laboratorios de NEC y Bethune y colaboradores en el laboratorio Almadén de IBM [30-31]. La importancia de estos trabajos radica en que suponen un punto de inflexión entre las predicciones teóricas elaboradas con anterioridad y la demostración experimental de su existencia.

1.2.2. Morfología y tipos de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono pueden considerarse una capa de grafeno, es decir, una red bidimensional de carbonos unidos formando una estructura hexagonal o de panal de abeja, enrollada sobre sí misma formando una estructura tubular. Otras estructuras derivadas del grafeno [32] son los fullerenos y el grafito, tal y como puede observarse en la Figura 1.4. Los nanotubos de carbono suelen tener al menos una estructura hemisférica de fullereno en sus extremos.

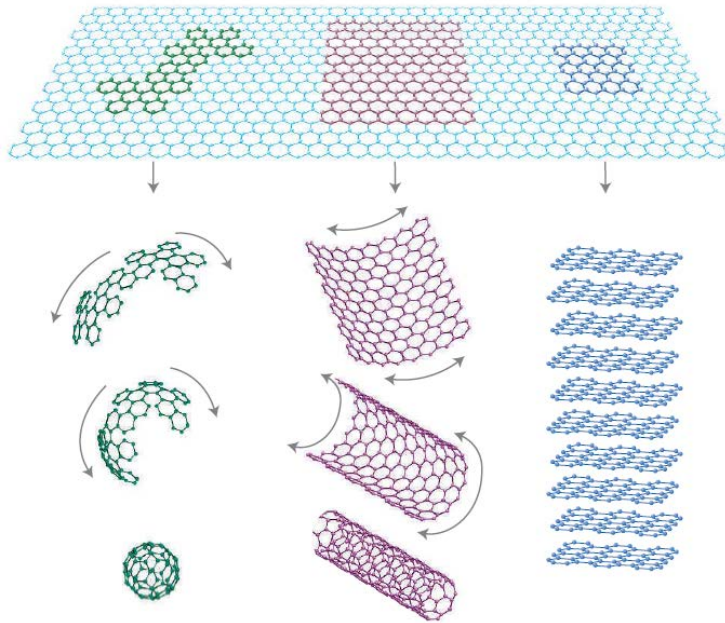


Figura 1.4. Evolución del grafeno en distintas especies gráficas: fullerenos 0D, nanotubos 1D y grafito 3D.

Según el ángulo de arrollamiento de los CNT, éstos presentan una estructura atómica en forma de zigzag, en forma de sillón, o con una quiralidad. Para definir la quiralidad se utiliza un esquema de nomenclatura en base a dos coordenadas vectoriales n y m , siendo n el número de carbonos atravesados por el vector \vec{C}_n , trazado a partir de la unión de dos átomos de carbono en disposición 1,3 del anillo hexagonal y m el número de carbonos atravesados por el vector \vec{C}_m , trazado a partir de la unión de dos átomos de carbono en disposición 5,3. Si $n = m$, nos encontramos ante unos nanotubos tipo sillón; si $m = 0$, se trata de nanotubos tipo zigzag. En cualquier otro caso tenemos nanotubos denominados quirales, indicando (n,m) la quiralidad. El vector que define la quiralidad se define como \vec{C}_h , y representa la colocación de los átomos de carbono a lo largo de la circunferencia del nanotubo. Las tres disposiciones se muestran en la Figura 1.5. La estructura quiral de los nanotubos tiene vital importancia, especialmente en cuanto a que determina sus propiedades electrónicas y térmicas.

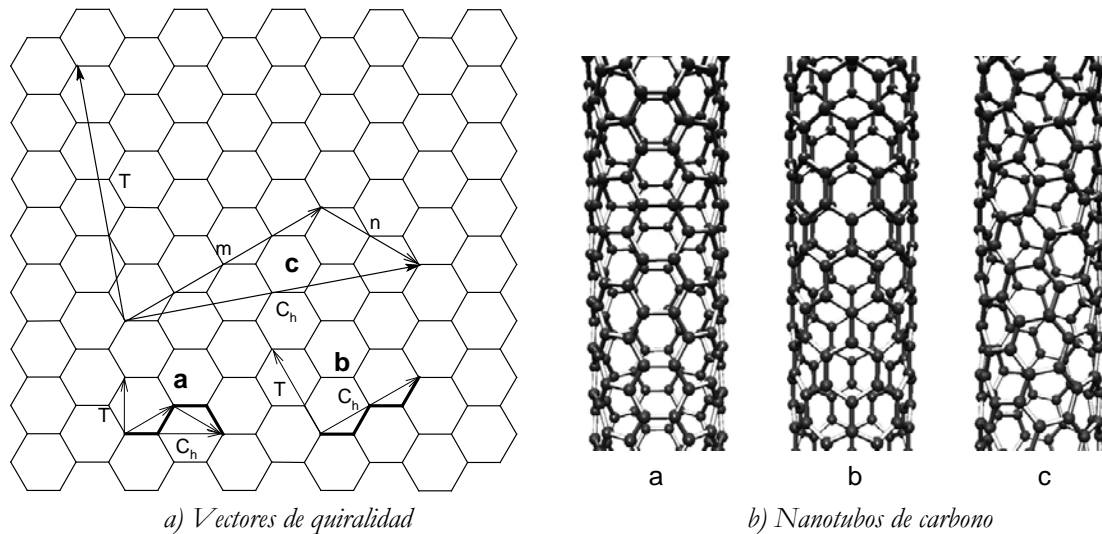


Figura 1.5. Esquema descriptivo de la quiralidad en nanotubos de carbono y representación molecular de los mismos. a) Nanotubo tipo sillón ($m=n$). b) Nanotubo tipo zigzag ($m,0$). c) Nanotubo quiral (m,n).

Según su morfología, los nanotubos pueden clasificarse en nanotubos de pared simple (SWCNT), cuando consta de una única estructura y nanotubos de pared múltiple (MWCNT), si está constituida por varios tubos anidados. Dentro de esta última clase, se encuentran los nanotubos de carbono de pared doble (DWCNT), que sólo tienen dos tubos concéntricos. En la Figura 1.6, se muestran micrografías TEM de los distintos tipos de nanotubo, según el número de capas de grafeno que los constituyen.

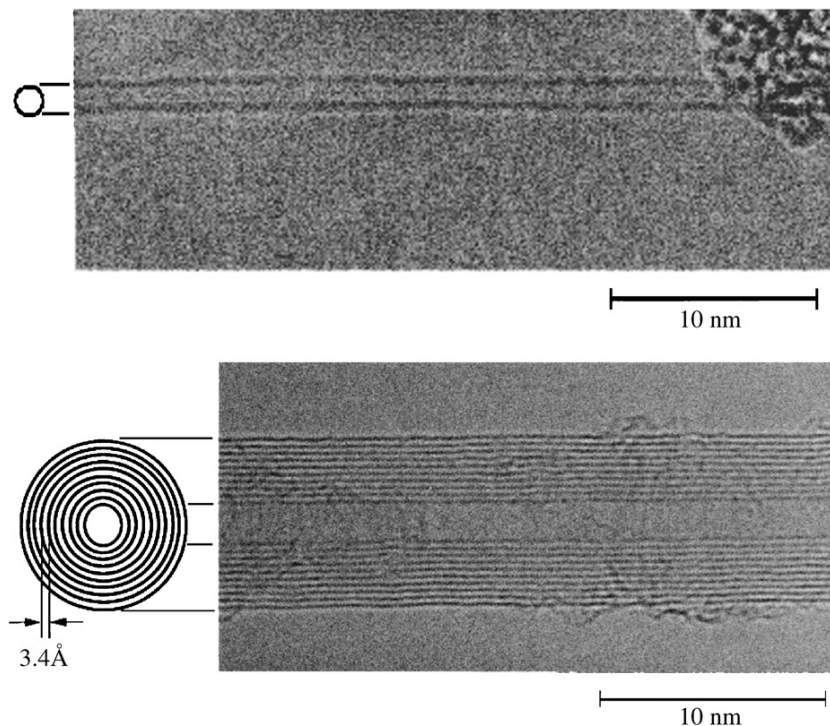


Figura 1.6. Micrografías TEM de un SWCNT (arriba) y un MWCNT (abajo).

Los nanotubos de pared simple suelen presentarse agrupados en haces de varias decenas, mientras que los nanotubos de pared múltiple según se producen, se observan enmarañados.

Los nanotubos a menudo presentan una serie de defectos que les confiere una estructura real diferente de la ideal. Entre los defectos observados mediante técnicas como HR-TEM se encuentran pérdida de la cabeza semiesférica en los finales del mismo, torsiones y flexiones, huecos en la estructura cristalina, defectos tipo Stone-Walls, o alteraciones heptágono o pentágono que dan lugar a alteraciones en el diámetro o dobleces en los nanotubos.

Cabe mencionar que los de carbono no son los únicos nanotubos existentes (esto es, la única estructura unidimensional hueca de tamaño nanométrico), existiendo muchas otras especies con distinta composición química y estructura unidimensional, tales como fibras, cables, varas, cinturones y tubos de calcogenuros de molibdeno, selenio, telurio [33].

1.2.3. Propiedades de los nanotubos de carbono

En este apartado se describen las propiedades generales más significativas de los nanotubos de carbono [34], que aportan valor añadido a los composites de matriz polimérica con dichas estructuras carbonosas.

1.2.3.1. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas están relacionadas con la estructura molecular del grafeno. Los enlaces en el plano del grafeno, son enlaces covalentes σ , de mucha mayor energía que los enlaces perpendiculares al plano, enlaces π , de menor energía. Los estudios teóricos iniciales sobre SWCNT [35-37] indican módulos de Young de hasta 5,5 TPa, si bien estudios posteriores sitúan el módulo en torno a 0,8 TPa, que depende del diámetro del nanotubo[38]. Estudios similares para MWCNT indican una resistencia de 1–1,2 TPa [39].

En cuanto a los resultados experimentales, se han encontrado valores de módulo de 0,3 a 1,47 TPa para SWCNT y de 0,3 a 1,8TPa para MWCNT. La gran variedad en los resultados obtenidos se deben a la diferente naturaleza en su procesos de fabricación, a los defectos presentes en los nanotubos y a la dificultad para medir las propiedades mecánicas, especialmente en los SWCNT que siempre aparecen agrupados en haces tras su síntesis. El modo de fallo predominante en los MWCNT es un fenómeno de desenvainamiento entre los nanotubos interiores y los exteriores [40]. En los haces de nanotubos suceden efectos similares antes de la ruptura del haz. Las resistencias máximas obtenidas son superiores a los 50 TPa, y el alargamiento máximo a rotura es de 5,3%.

1.2.3.2. Propiedades térmicas

Es sabido que otras especies alotrópicas del carbono como el diamante y el grafito (en su dirección planar) tienen unas conductividades térmicas muy elevadas. Lo cual plantea de inicio la posibilidad de que los nanotubos de carbono presenten asimismo conductividades elevadas. Berber et al. [41]predijeron teóricamente la conductividad térmica de SWCNT individuales en 6600 W/m·K a temperatura ambiente, mucho mayor que la del diamante. Estudios experimentales sobre nanotubos individuales, sitúan los valores de conductividad en torno a 3000 W/m·K tanto para SWCNT como para MWCNT. Sin embargo, la conductividad del material en bruto es del orden de 10^0 – 10^2 W/m·K, debido a que el dominio cristalino es muy pequeño, y no se presenta una continuidad semejante a la de los metales conductores como cobre, plata, oro, etc., que presentan conductividades del orden de $3 \cdot 10^2$ W/m·K.

Además de la alta conductividad que presentan estos nanomateriales, los CNT exhiben una importante estabilidad térmica. En este sentido su resistencia a la oxidación es mucho mayor que la de que la de otras especies carbonosas como los fullerenos, grafito y el diamante [42]. Estudios en argón no muestran transformación térmica detectable a temperaturas inferiores a 1000 °C, indicando la ausencia de ruptura por pirólisis o cambio de estructura molecular [43].

1.2.3.3. Propiedades eléctricas

El enlace π de la estructura gráfica de los nanotubos, responsable de que el electrón implicado se mueva libremente por la estructura cristalina, proporciona a los nanotubos unas características electrónicas únicas. En el caso de los nanotubos la conductividad depende de la quiralidad. En este sentido, deben coincidir los vectores de onda cuantizados en la dirección del nanotubo, con los vectores de onda que atraviesan los puntos de Fermi, situados en las esquinas de las celdas hexagonales. En concreto un nanotubo de carbono es conductor si $|n - m| = 3k$ [23,44]. Esta continuidad electrónica también se puede justificar mediante el modelo de enlace de valencia de los sextetos aromáticos de Clar [45], donde sólo en las condiciones anteriormente citadas para los nanotubos metálicos, existe aromaticidad en todos los electrones- π , cosa que no sucede para los nanotubos semiconductores. Sin embargo, la curvatura de los nanotubos modifica las energías de enlace π/σ y π^*/σ^* , de manera que esta relación no se cumple exactamente, dependiendo la conductividad eléctrica de la quiralidad y del diámetro del nanotubo [46-48].

1.2.3.4. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas hacen referencia a la absorción luminosa, fotoluminiscencia y dispersión Raman.

La absorción óptica en los nanotubos de carbono proviene de la transición electrónica entre la banda de conducción y la de valencia, de manera que puede distinguirse el tipo de nanotubo por la frecuencia de la radiación absorbida. Se ha observado una fuerte absorción luminosa en el rango desde el ultravioleta cercano (200 nm) hasta el infrarrojo lejano (200 μm) de un papel de nanotubos fabricada por CVD [49].

Este fenómeno se debe a la presencia de diversos gaps de energía, por la variedad de quiralidades existentes, y reflexiones entre los nanotubos enmarañados, haciendo un magnífico cuerpo negro.

La fotoluminiscencia es un fenómeno que se produce por la absorción de la luz, generando un estado excitado y la posterior reemisión de luz de menor energía, regresando el material a su estado inicial. La fotoluminiscencia de los SWCNT se polariza a lo largo del eje del tubo permitiendo monitorizar la orientación. La fotoluminiscencia también indica la quiralidad de los nanotubos, así como si hay agrupamiento de los mismos en haces y la influencia de disolventes, surfactantes y aditivos en las propiedades ópticas.

En cuanto a la dispersión Raman, los nanotubos presentan una fuerte respuesta, que además es resonante. Mediante la técnica de espectroscopia Raman, se puede caracterizar la estructura, dispersión y propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono.

1.2.4. Modificación y funcionalización

Funcionalizar de manera apropiada los CNT presenta dificultades debido a la naturaleza inerte de los átomos de carbono. Los CNT poseen dos regiones con reactividad química distinta: los extremos, y las paredes laterales. La presencia de pentágonos en los extremos de los CNT hace esta región dinámicamente más reactiva que las paredes laterales de los nanotubos, compuestas íntegramente por hexágonos.

Entre los tipos de funcionalización destacan la modificación covalente y los métodos de funcionalización no covalente [50].

Dentro de los métodos de funcionalización covalente, se tiene la funcionalización directa lateral, a través de la adición de sustancias con flúor, hidrógeno o radicales, o utilizando procesos de cicloadición.

Otra estrategia dentro de los métodos de funcionalización covalente, son los métodos por introducción de defectos. En esta estrategia, a través de un tratamiento, normalmente con ácidos o procesos de oxidación controlada, se originan una serie de defectos en la estructura del nanotubo, que dan lugar a grupos carboxílicos o hidroxílicos. Estos grupos dan lugar a la unión covalente a través de enlaces éster o éter, respectivamente.

La funcionalización de los CNT utilizando métodos covalentes ha mostrado resultados prometedores para la creación de grupos funcionales en la superficie del CNT. Sin embargo, estos métodos tienen dos serios inconvenientes, como son la creación de defectos en el nanotubo y el uso de procesos agresivos con el medio ambiente. Los procesos de funcionalización covalente, originan inevitablemente un gran número de defectos tanto en las paredes como en los extremos de los CNT. En muchos casos extremos, los CNT se rompen en pedazos menores, dando lugar a una pérdida drástica de las propiedades mecánicas y eléctricas. Por otro lado el uso de ácidos u oxidantes fuertes, frecuentemente utilizados para los procesos de funcionalización, suponen un problema desde el punto de vista de seguridad, y medioambiental.

Por estas razones, surgen nuevos métodos de funcionalización basados en interacciones no covalentes.

Según las interacciones entre los CNT y las moléculas añadidas, los métodos no covalentes pueden clasificarse en adsorción, envoltura polimérica, y métodos endoédricos.

La adsorción física de surfactante en la superficie del nanotubo está diseñada para disminuir la tensión superficial de los nanotubos, reduciendo la formación de agregados. La eficacia de este método depende del tipo de surfactante y de matriz polimérica a la cual se incorporarían los CNT.

La envoltura de CNT utilizando polímeros formando complejos supramoleculares de CNT constituye otra estrategia de funcionalización no covalente. Este proceso se consigue mediante interacciones de Van der Waals y apilamiento π - π entre los nanotubos y la cadena polimérica.

Otro método de funcionalización no covalente es el denominado método endoédrico. En este método se introducen átomos, moléculas o nanopartículas en el interior de los CNT mediante

el efecto de capilaridad. La combinación de CNT y moléculas alojadas en el interior es particularmente útil en catálisis, almacenamiento energético, nanotecnología, nanofluidos y dispositivos de escala molecular, ya que el proceso de incorporación permite la integración de nuevas propiedades en los materiales híbridos.

1.2.5. Nanotubos de carbono en matriz polimérica

Las propiedades y aplicaciones de los nanotubos de carbono han despertado un gran interés en la última década [50-52]. Además de presentar alta flexibilidad y baja densidad, estos CNT presentan una combinación de propiedades mecánicas y eléctricas que les hace ideales como agentes de refuerzo de polímeros en una serie de aplicaciones.

Estos nanocomposites de polímero reforzados con CNT aparecen descritos por primera vez en 1994 por Ajayan et al. [53]. Desde entonces, se han publicado numerosos artículos dedicados a la preparación y estudio de las propiedades mecánicas y/o eléctricas de los nuevos polímeros fabricados.

Destaca la concienzuda revisión bibliográfica realizada por Spitalsky et al. [54], donde se revisa el estado actual de la investigación de nanocomposites de matriz polimérica modificados con nanotubos de carbono. En el artículo, hacen una revisión de las técnicas empleadas para aumentar la afinidad química con las matrices de polímeros y de los métodos empleados en su fabricación. Analizan además las propiedades mecánicas y eléctricas de toda una serie de nanocomposites con distintos contenidos de nanotubos de carbono en una variedad de matrices.

1.3. Líquidos iónicos (LI)

1.3.1. Introducción

Los líquidos iónicos (LI) [55-56] se han conocido desde que en 1914 se obtuviera el nitrato de etilamonio que es líquido a temperatura ambiente. Desde el 1940 se han utilizado líquidos iónicos derivados del cloruro de aluminio en procesos de deposición electrolítica a alta temperatura. En los años 1970 se desarrollaron intencionadamente nuevos líquidos iónicos para su uso en baterías de cabezas nucleares. Hasta entonces, las baterías utilizaban sales fundidas con altos puntos de fusión, que resultaban muy corrosivas para los materiales con los que entraban en contacto, de ahí la necesidad de desarrollar nuevas sales que permaneciesen líquidas a temperaturas más bajas. De esta manera comenzó el interés científico y tecnológico por los líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son sales con bajo punto de fusión (generalmente $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Aquellos que presentan puntos de fusión por debajo de la temperatura ambiente son los que presentan mayor interés en la mayoría de las aplicaciones. La composición química general de estos materiales es sorprendentemente consistente, incluso aunque la composición específica y las propiedades físicas y químicas varían enormemente.

Estas sales están formadas por cationes orgánicos que contienen nitrógeno (como en el caso de los derivados de imidazolio, alquilamonio, piridinio, etc.) o fósforo (alquilfosfonio).

Los aniones pueden ser orgánicos con nitrógeno, fósforo o azufre, o inorgánicos (tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, nitrato, etc.).

Debido a que existen muchas combinaciones posibles de cationes y aniones, el número potencial de LI es enorme, del orden de 10^{18} . Descubrir un nuevo tipo es relativamente fácil, pero determinar su utilidad requiere una inversión mucho más sustancial en la determinación de sus propiedades físicas y químicas.

Debido a su extremadamente baja volatilidad, se dice que los líquidos iónicos son disolventes verdes [57], en contraste con los disolventes orgánicos volátiles convencionales.

Las propiedades favorables de los líquidos iónicos se pueden resumir en la siguiente relación:

- Extremadamente baja volatilidad.
- Bajo punto de fusión.
- Elevada estabilidad térmica y química.
- Nula inflamabilidad.
- Elevada conductividad iónica.
- Alta conductividad térmica.
- Alta capacidad calorífica.
- Amplia ventana de potencial electroquímico.
-

Además de su uso como disolventes en procesos químicos y como catalizadores en numerosas reacciones de interés industrial, los líquidos iónicos se están utilizando de forma creciente en nuevas aplicaciones de ingeniería [58]. Entre las que están recibiendo mayor atención se encuentran las siguientes:

- Fluidos de transferencia de calor para almacenamiento de energía solar.
- Fluidos de separación de mezclas azeotrópicas.
- Lubricantes de contactos metal-metal y cerámico-metal.
- Nuevos materiales:
 - ✓ Electrolitos para la industria electroquímica.
 - ✓ Cristales líquidos.
 - ✓ Membranas con líquidos iónicos soportados para reactores, sensores y procesos de separación.
 - ✓ Aditivos para cromatografía gaseosa, cromatografía líquida y electroforesis.
 - ✓ Plastificantes.
 - ✓ Dispersantes y tensioactivos.
 - ✓ Fluidos para electropulido.

En la actualidad, se están realizando continuos esfuerzos para desarrollar procesos que permitan abaratar los costes [59]. En este sentido cabe señalar que aunque inicialmente su coste era alto, en la actualidad ya compiten con otros aditivos lubricantes como los perfluoropoliéteres (PFPEs).

1.3.2. Propiedades de los líquidos iónicos

Las propiedades físicas y químicas de los LI, tales como el punto de fusión, la hidrofobicidad, la polaridad y la miscibilidad, pueden ajustarse variando las estructuras de los cationes y

aniones y sus combinaciones [57], siendo esta versatilidad una de las principales características de estos materiales.

En cuanto al punto de fusión, parece que no existe una correlación total, basada en cambios del tipo de catión y anión, entre la composición de un LI y su punto de fusión. Sin embargo, se han encontrado ciertas tendencias como la disminución del punto de fusión con la incorporación de cationes más voluminosos y asimétricos [60]. En los últimos años se está realizando un esfuerzo para poder comprender por qué ciertas combinaciones catión-anión dan lugar a puntos de fusión muy bajos [61], llegando a desarrollarse recientemente un modelo predictivo para calcular el punto de fusión de un LI dado a partir de su constante dieléctrica relativa (ϵ_r) y viceversa. Los líquidos iónicos con aniones altamente fluorados (BF_4^- , PF_6^- , etc.) son generalmente líquidos a bajas temperaturas, formando estructuras cristalinas al solidificar, produciéndose una cristalización lenta. Empíricamente se ha observado que el punto de fusión decrece según el siguiente orden: $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$.

Se ha comprobado que los tetrafluoroboratos de 1-alkil, 3-metilimidazolio con cadenas con un número de átomos de carbono $n=2-10$ cristalizan al enfriar por debajo de -80°C , mientras que con cadenas de $n=12-18$ son sólidos a temperatura ambiente con comportamiento de cristal líquido [62]. Un comportamiento parecido se ha observado para las sales de hexafluorofosfato. También se ha observado que numerosas sales de imidazolio muestran características de superenfriamiento, con puntos de congelación menores que el punto de fusión, obteniéndose a menudo una transición vítrea alrededor de los $-80/-100^\circ\text{C}$ [60]. En cuanto a las temperaturas de descomposición térmica que presentan estos líquidos, usualmente coinciden con el límite superior del rango de líquidos, ya que la mayoría de líquidos iónicos no son volátiles. La presencia de cationes orgánicos restringe las temperaturas superiores de estabilidad, teniendo lugar la pirólisis a temperaturas entre 350 y 450°C , si no hay otros caminos de descomposición accesibles a menores temperaturas.

Las viscosidades de los LI a temperatura ambiente van desde unos 10 cP hasta valores de más de 500 cP , dependiendo su valor fuertemente de la temperatura, la presión y las impurezas. Se han realizado diversos estudios [63-64] en los que se ha medido la viscosidad del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, y aunque los valores se obtienen con una variación menor del 3%, los datos entre los distintos autores pueden llegar a diferir hasta en un 30% [65].

Gran parte de esta variabilidad se debe probablemente al contenido de impurezas, ya que se ha comprobado que la presencia de agua y disolventes orgánicos disminuye la viscosidad, mientras que los cloruros la aumentan. Sin embargo, el agua es considerada la impureza más insidiosa debido a su ubicuidad, disminuyendo rápidamente la viscosidad del LI conforme aumenta su contenido.

Para LI con el mismo anión, la tendencia es que a cadenas alquilo más largas, se obtengan fluidos más viscosos. Un conocimiento apropiado de la relación entre la estructura de los LI y la viscosidad [64] es importante para poder seleccionar adecuadamente el LI para una aplicación específica, así como para diseñar materiales nuevos. Se han realizado estudios en los que se observa cómo las propiedades eléctricas de los LI dependen de la viscosidad, disminuyendo la conductividad al aumentar la cadena alquilo y por lo tanto la viscosidad [66].

Las densidades registradas para los LI varían entre 1,12 g/cm³ y 2,4 g/cm³. Ésta parece ser la propiedad física menos sensible a las variaciones de temperatura, como se ha observado en algunos estudios [67]. Además, el efecto de las impurezas sobre la densidad de los LI es menos dramático que en el caso de otras propiedades físicas, como la viscosidad. La miscibilidad de los LI en agua puede variar de completamente miscible a casi totalmente inmiscible. Los aniones pequeños del tipo de los haluros generalmente producen LI solubles en agua, mientras que la presencia de aniones grandes, genera LI hidrofóbicos. Sin embargo, como se ha comentado, el agua es la impureza más común en los LI, encontrándose incluso en los hidrófobos [65], que pueden llegar a absorber rápidamente la humedad del ambiente.

En lo que se refiere a los disolventes no polares, de la observación empírica se ha determinado que los LI tienden a ser inmiscibles con ellos. Se han realizado estudios [68] de solubilidad de los hexafluorofosfatos de 1-alquil, 3-metilimidazolio en diversos hidrocarburos aromáticos. La disolución de los LI en disolventes no polares implica la transferencia de las unidades presentes en la red de iones del LI a la disolución. Por tanto, la estructura de los LI sería la responsable de los diagramas de fase resultantes de estas mezclas binarias. Entre los disolventes con mayor polaridad, los ésteres exhiben una solubilidad variable con los LI, en función de la naturaleza de los mismos.

Estudios recientes [69] han demostrado que es posible medir el valor de ϵ_r para los LI. Los resultados obtenidos clasifican a estos materiales como disolventes moderadamente polares. Se ha determinado que su constante dieléctrica se encuentra entre 8,8 y 15,2; disminuyendo este valor al aumentar la longitud de la cadena alquílica. A la hora de determinar la polaridad de los LI debemos tener en cuenta la longitud de la cadena alquílica y la naturaleza del anión. Por lo tanto, para un mismo anión, la polaridad del LI decrece al aumentar la longitud de cadena. Pero también tiene una influencia importante la naturaleza del anión, pudiendo ajustarse el valor de ϵ_r mediante cambios del catión y el anión del LI. Los resultados experimentales obtenidos presentan valores de ϵ_r marcadamente menores que los esperados [69]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las teorías establecidas para describir las interacciones dipolares en los líquidos moleculares no pueden trasladarse con facilidad a los LI, debido a su particular organización, por lo que conceptos como la polaridad de los LI requieren un cuidadoso estudio.

1.3.3. Aplicaciones de los líquidos iónicos

Debido a su extremadamente baja volatilidad, los LI son llamados a menudo *disolventes verdes*, en contraste con los tradicionales compuestos orgánicos volátiles. Debido a sus propiedades únicas, han sido extensamente usados como disolventes o como catalizadores [70] en una gran variedad de reacciones. También se ha explorado su habilidad como disolventes en procesos de extracción y separación, gracias a su hidrofobicidad regulable [71] y a su capacidad de disolución. En el campo de la ingeniería, existen diversas áreas en las que los LI se están aplicando como nuevos materiales ecológicos [72]:

- **Sistemas de energía solar.** La conversión de la energía solar en calor necesita fluidos térmicos con propiedades físicas y térmicas únicas, que no siempre pueden alcanzarse con los materiales comerciales. Los LI tienen una estabilidad térmica y unas capacidades caloríficas superiores a los fluidos térmicos convencionales, siendo capaces de almacenar cantidades considerables de calor. Se han investigado las características térmicas y de corrosión de varios LI que pueden utilizarse en este tipo de aplicaciones.

También se ha propuesto su uso como electrolitos en las células solares, debido a sus buenas propiedades eléctricas y su compatibilidad con las resinas epoxi utilizadas en la construcción de estas células.

- **Industria electroquímica.** La amplia ventana de potencial electroquímico y la buena conductividad eléctrica (hasta 4 V y $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente) de los LI, así como el amplio rango de líquido y la habilidad para la solvatación de compuestos han provocado su uso como electrolitos de baterías, células de combustible, etc. Se ha demostrado que los LI miscibles con agua pueden tener una aplicación importante en campos como la electrocatálisis y la síntesis bioelectroquímica, así como para fabricar electrolitos compuestos de LI/polímero.
- **Cristales líquidos.** Aunque se han identificado numerosas moléculas termotrópicas, sólo se han estudiado un número limitado de estructuras cristalinas de los LI [62,73].
- **Membranas líquidas soportadas (SLM).** Las SLM son un tipo único de membranas de sólidos porosos impregnadas con líquido. Sin embargo, tienen problemas de pérdidas del líquido por vaporización o disolución que quedan eliminados al usar los LI.
- **Química analítica.** Los LI han sido utilizados en cromatografía de gases, cromatografía líquida (HPLC) y electroforesis.
- **Plastificantes.** La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas que puedan ser usados a baja temperatura ha motivado la investigación de los LI en este campo, encontrándose buenos resultados para el PMMA (polimetilmetacrilato).
- **Dispersantes y tensioactivos [74].** En general, se han utilizado LI “no-convencionales” como aditivos en la formulación de sistemas de recubrimientos.
- **Biosensores.** Se ha demostrado recientemente que diversos LI de imidazolio, usados ampliamente en otras aplicaciones, tienen un gran potencial como disolventes biosensores para sustancias poco solubles en agua como los pesticidas, fungicidas y drogas ilícitas [75].
- **Combustible para reactores de uso espacial.** La naturaleza de los LI está siendo investigada para desarrollar nuevos materiales con alta densidad de energía que puedan ser usados como monopropulsores líquidos para cohetes [76].
- **Mineralogía.** La síntesis de LI con índices de refracción mayores de 1,4 permite su uso como fluidos de inmersión para el examen de las inclusiones en gemas y minerales [77].
- **Lubricantes.** Los LI tienen todas las propiedades que un buen lubricante [78-79] necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica, y baja temperatura de fluidez.
- **Otras.** Otras aplicaciones más puntuales de los LI han sido el desarrollo de un termómetro óptico y de una tinta libre de disolventes orgánicos. Desde 1990, y de forma gradual, las compañías han ido incorporando los LI a sus procesos industriales:

en el proceso de cloración y de extracción de ácido de BASF [80]; en procesos de fase líquida de Eastman Chemical y en un proyecto de baterías de Degussa.

Sin embargo, la implementación de los LI en la industria tiene aún ciertos retos:

- La falta de datos sistemáticos de sus propiedades físicas. En la actualidad, se están realizando esfuerzos [62,66,81] para recopilar datos de las distintas familias de LI, así como para desarrollar bases de datos que puedan ser consultadas a la hora de decidir qué LI utilizar para una reacción o aplicación particular.
- Sintetizar LI libres de impurezas como el agua, haluros, plata y otros iones metálicos. Como se ha comentado anteriormente, estas impurezas tienen un gran impacto en sus propiedades físicas.
- Determinar si los LI son realmente verdes: si se degradan con el tiempo, si son potencialmente dañinos a largo plazo, cómo manejar sus residuos, etc. Existen grupos de investigación conjuntos con la industria [82-83] para determinar los peligros ecotoxicológicos de los LI y proponer una estrategia que considere el ciclo total de vida de estos nuevos materiales. Diversos grupos [72,84-85] trabajan en el reciclaje y tratamiento de los residuos producidos por los LI.

1.3.3.1. Líquidos iónicos como lubricantes de metales y cerámicos

Aunque hasta el año 2002 se habían realizado escasos estudios en los que se mostraba a estos LI como un prometedor y versátil nuevo tipo de lubricante base [86-88], el empleo de los líquidos iónicos puros a temperatura ambiente como lubricantes [86-97] es tal vez la más importante de las nuevas aplicaciones que está siendo investigada para esta familia de disolventes verdes. Al igual que en el resto de propiedades de los LI, es de esperar que tanto la naturaleza del anión como la longitud de la cadena alquilo tengan un efecto significativo en el comportamiento tribológico de los LI.

La estructura en redes tridimensionales que se produce en los LI puros y su ordenamiento nanoestructurado cuando se encuentran en disolución [98-101], son propiedades que pueden resultar muy útiles en lubricación. Recientes estudios han mostrado que estos líquidos iónicos pueden disminuir la fricción y el desgaste en contactos metal-metal [86-81,102-103], metal-cerámico [86,88,96-97] y cerámico-cerámico [94-95].

Los valores obtenidos en estos estudios demuestran que el comportamiento tribológico de los LI supera al de otros lubricantes como el PFPE [86-87,104] en contactos como el cerámico-cerámico, acero-cerámico y acero-acero. Recientemente, nuestro grupo de investigación ha estudiado la capacidad de los líquidos iónicos para reducir la fricción y el desgaste de contactos aluminio-acero [92-93,105] y titanio-acero [106-108], tanto en estado puro como en forma de aditivos en aceites minerales y sintéticos.

También se ha llevado a cabo una línea de trabajo que emplea los LI como lubricantes internos y agentes modificadores y dispersantes de nanoaditivos en materiales poliméricos [109-112].

1.3.3.2. Líquidos iónicos como modificadores de NT

Recientemente han aparecido estudios acerca de la modificación de la superficie de los nanotubos con líquidos iónicos para su uso en tribología [113-115], así como de dispersiones de nanotubos en líquidos iónicos [116-118], todos ellos con buenos resultados desde el punto de vista de la fricción y el desgaste.

1.3.3.3. Líquidos iónicos en nanotecnología

En la actualidad se están desarrollando estudios con líquidos iónicos en el campo de la nanotecnología para diversas aplicaciones, aprovechando las nanoestructuras mixtas inorgánica/orgánica de los líquidos iónicos y los materiales nanoestructurados [119]. Entre las mismas destacan el desarrollo de nuevos actuadores [120], catalizadores [121], desarrollo de disolventes para electrodeposiciones de metales y semiconductores [122], materiales anticorrosión [123-125], recubrimiento de materiales [126], células solares fotovoltaicas [127], apantallamiento electromagnético para transductores ópticos [128] y por supuesto las aplicaciones en lubricación y tribología citadas anteriormente.

1.4. Tribología de polímeros

El término polímero describe principalmente a la gran variedad de materiales obtenidos mediante polimerización de compuestos orgánicos y engloba una enorme cantidad de materiales. Si además consideramos que los polímeros de ingeniería no se suelen utilizar en estado puro sino que están formados por mezclas de diversos materiales y aditivos, podemos tener una idea de la complejidad de la investigación en tribología de polímeros.

La inmensa mayoría de los polímeros no se desarrollaron inicialmente para aplicaciones tribológicas y, por tanto, no se suele considerar prioritario que presenten una elevada resistencia al desgaste. Al contrario, la superficie de los polímeros suele experimentar un daño severo y una tasa de desgaste elevada en su deslizamiento contra materiales más duros [129]. Sin embargo, los polímeros se comportan mejor cuando deslizan contra metales que cuando lo hacen contra sí mismos. Esto es debido al mecanismo por el cual se forma una capa de transferencia del polímero al metal que puede tener un efecto autolubrificante.

1.4.1. Fricción de polímeros contra metales ^[130]

Cuando dos superficies se aproximan, sus asperezas superficiales de mayor altura entran en contacto, Al incrementarse la carga, los nuevos pares de asperezas de menor altura entran en contacto en determinados puntos, La suma de las áreas de estos puntos de contacto se denomina área real de contacto (ARC). En el caso de los polímeros, deben tenerse en cuenta otras variables además de la carga, como son la velocidad y la temperatura. Los efectos de ambas variables sobre la fricción de los polímeros se consideran similares. En general, la ARC disminuye con el incremento de la diferencia de temperatura entre dos cuerpos en contacto.

Sin embargo, para materiales cuyo comportamiento mecánico depende de la temperatura, como es el caso de los polímeros, cuyo módulo de elasticidad disminuye con el incremento de temperatura, la disminución de ARC se puede ver compensada por el incremento debido a la pérdida de resistencia mecánica.

1.4.2. Desgaste en polímeros ^[131]

El desgaste se puede definir como la pérdida no deseada del material sólido de superficies sólidas debido a la interacción mecánica. La definición implica que el desgaste puede ser determinado simplemente desde el volumen (o de otra manera desde el peso) de los desechos también llamados partículas desgastadas, las cuales se separan de la muestra durante la prueba. Cualquier cantidad se puede concentrar en el sentido termodinámico, (que es independiente de la masa) dividiendo el peso o volumen de los desechos entre la superficie de contacto de la muestra. La cantidad de desechos depende de la velocidad relativa de las dos superficies de contacto. Una parte de la energía del movimiento se convierte en calor en la superficie deslizable o de deslizamiento. A más alta velocidad se genera más calor. Así los experimentos son cualquier cosa menos isotérmicos.

Ya que los materiales basados en polímeros son viscoelásticos, la temperatura tiene grandes efectos. Se ha encontrado que las propiedades de fricción, así como la resistencia al rayado están relacionadas con la tensión de la superficie del sólido del polímero, la cual depende también de la temperatura. De acuerdo con las capacidades caloríficas, la misma velocidad relativa producirá diferente incremento de temperatura en diferentes polímeros; incluso con la velocidad constante durante los experimentos, los resultados no serán del todo significativos. Aún más, si se consideran polímeros con muy distintas temperaturas de transición vítrea " T_g ", el calor generado durante la prueba puede poner a un material por encima de su " T_g ", mientras que el otro continua en estado vítreo. La comparación de la cantidad de desechos en este caso será aún menos significativa.

1.4.2.1. Mecanismos de desgaste en polímeros

Existe una gran cantidad de mecanismos que aparecen conjuntamente en la mayoría de los casos. En un intento de simplificar el problema, se admite que los mecanismos más comunes de desgaste de polímeros se pueden reducir a tres: adhesión, abrasión y fatiga.

1.4.2.1.1. Desgaste abrasivo en polímeros

Un aspecto fundamental del desgaste abrasivo es el efecto de corte o arado de la superficie por parte de asperezas o partículas duras. En el primer caso se habla de abrasión de dos cuerpos y en el segundo de abrasión de tres cuerpos.

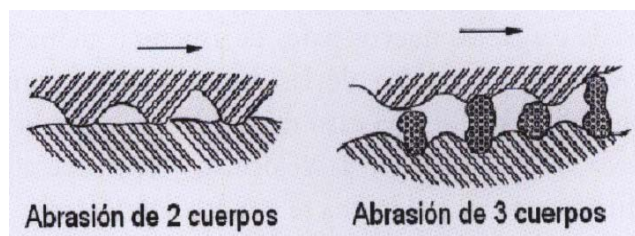


Figura 1.7. Tipo de desgaste abrasivo

El desgaste de polímeros contra superficies metálicas rugosas con asperezas duras tiene lugar mediante un mecanismo de abrasión por penetración y deslizamiento que se ilustra en la figura 1.8.

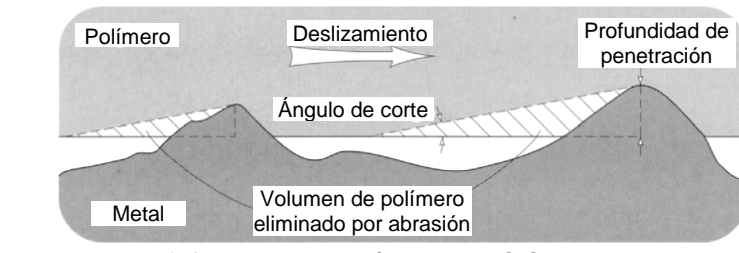


Figura 1.8. Mecanismo de desgaste en el par polímero/metal

Se pueden distinguir dos modos de deformación de polímeros por abrasión. En el primero, la aspereza dura arrastra el material deformado hacia adelante y a los lados de la misma, sin que haya arranque de material.

El segundo modo produce eliminación de material en forma de virutas semejantes a las que se obtendrían en un proceso de micromecanizado.

La velocidad de arranque de material no es constante con el tiempo, sino que después de un rápido incremento inicial, puede disminuir cuando las asperezas metálicas se cubren de una capa de polímero o cuando su altura disminuye por desgaste. Aunque este modelo simple ha servido para predecir el comportamiento de algunos materiales como el polietileno de baja densidad (LDPE) o policloruro de vinilo (PVC), está muy lejos de poder generalizarse.

1.4.2.1.2. Desgaste adhesivo

Este mecanismo de desgaste consiste en la formación de una unión adhesiva, su crecimiento y posterior fractura. Bajo ciertas condiciones, una película del material más blando se transfiere al material más duro, en este caso se produce la transferencia del polímero al metal. Si la película de polímero es eliminada de la superficie metálica y se forman nuevas películas de transferencia que van siendo eliminadas, la tasa de desgaste aumenta. Si, por el contrario, la película queda permanentemente adherida a la superficie metálica, la tasa de desgaste del polímero disminuye y el contacto pasa de metal-polímero a polímero-polímero, lo que puede dar lugar a un aumento de la fricción.

Los fragmentos de polímero derivados del desgaste adhesivo pueden presentar formas cercanas a la de partículas esféricas ideales que tienen su origen en la flexibilidad de las cadenas moleculares. Estas partículas esféricas son deformadas plásticamente en el contacto para dar lugar a formas planas de bordes redondeados.

Otra consecuencia del desgaste de los polímeros es la variación de rugosidad que tiene lugar en la superficie del polímero durante el periodo de “break in”, hasta que se alcanza el estado estacionario. Así mismo, la rugosidad de las superficies metálicas se modifica debido a las películas de transferencia.

En algunos casos se ha observado la transferencia de partículas del material más duro al más blando, que finalmente producen desgaste por abrasión.

1.4.2.1.3. Desgaste por fatiga

Cuando los polímeros se someten a un gran número de ciclos de deslizamiento, puede aparecer un mecanismo de desgaste por fatiga mediante propagación de grietas. El número de ciclos que da lugar al desgaste por fatiga ha sido relacionado con la presión de contacto.

En la figura 1.9 se pueden observar las grietas de fatiga en la superficie de una muestra de PMMA modificada con 1% en peso de NTC, después de 15 rayados realizados bajo carga de 20 N.

Las grietas de fatiga se inician en los puntos de máxima tensión, Si se aplican tanto cargas normales como tangenciales, la nucleación de grietas tendrá lugar tanto sobre la superficie como bajo la misma,

Las grietas crecerán bajo los repetidos ciclos de carga, hasta que den lugar a partículas de desgaste que se desprenden de la superficie.

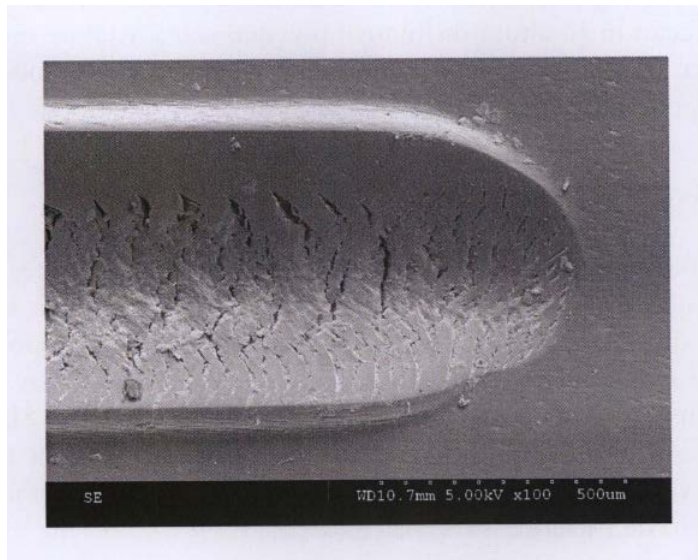


Figura 1.9. Desgaste por fatiga en la superficie de PMMA+NTC

1.4.3. Resistencia al rayado

Uno de los tipos de daño superficial al que son más susceptibles los polímeros es el rayado y el desgaste abrasivo. La bibliografía sobre rayado (scratching) indica que sólo muy recientemente se ha utilizado esta técnica de ensayo para evaluar dureza, deformación superficial y desgaste de polímeros [131-135]. En los ensayos de rayado, un indentador duro aplica una carga y se desplaza sobre el material generando una huella.

En el esquema de la Figura 1.10 se representa la respuesta de los polímeros al indentador. Si el material es dúctil (Figura 1.10a), se deforma visco-plásticamente y se acumula a los lados de la huella y en el frente de avance del indentador.

En el caso de la Figura 1.10b, el material muestra tanto deformación dúctil como fractura frágil, de manera que la acumulación de material deformado plásticamente es menor. En este caso pueden aparecer grietas en la superficie o bajo la misma. La forma y dirección de propagación de las grietas dependerá del material y de los puntos de máxima acumulación de tensiones.

Una respuesta totalmente frágil como la representada en la Figura 1.10c, se ha observado exclusivamente en materiales cerámicos y vidrios. En el caso de los elastómeros (Figura 1.10d) el flujo viscoso del material provoca la aparición de bordes deformados y partículas de desgaste.

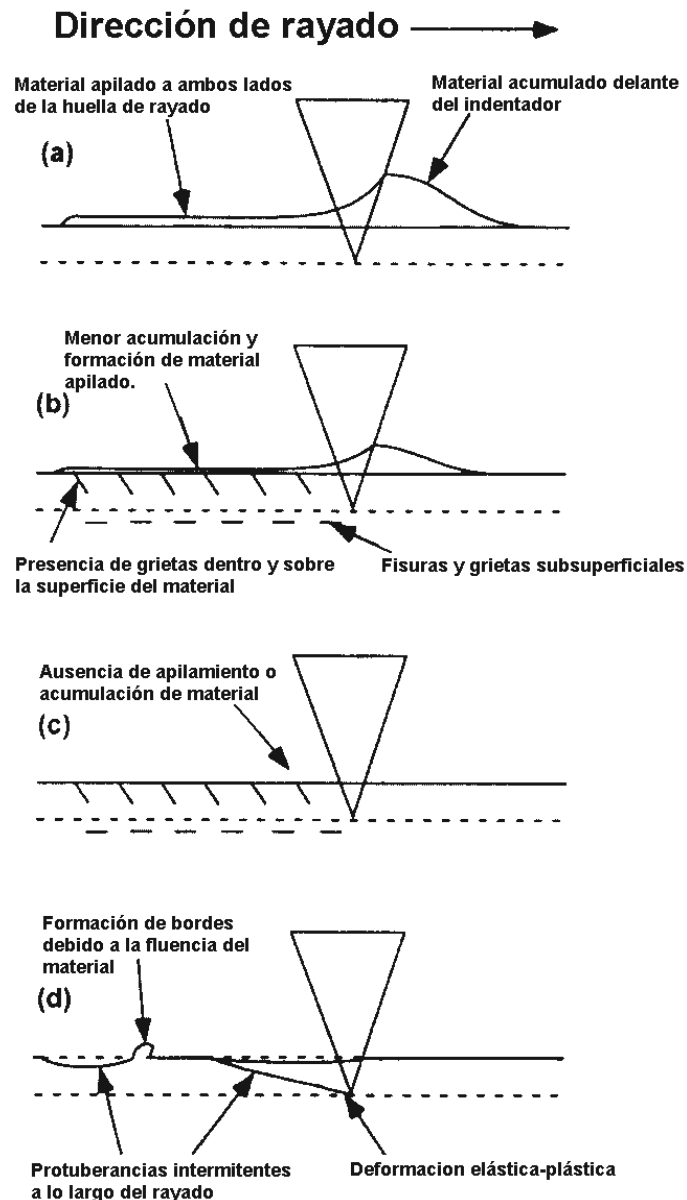


Figura 1.10. Esquema del ensayo de rayado y respuesta de los materiales al desplazamiento del indentador.

1.4.4. Tribología de nanocomposites de matriz polimérica con nanorefuerzos

En los últimos 25 años ha surgido un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales de matriz polimérica, con adición de refuerzos de tamaño nanométrico. Estos nuevos materiales, representan la línea de trabajo y desarrollo importante en el campo de la ciencia e ingeniería de polímeros, avalada por la aparición de un gran número de artículos científicos y patentes. Las ventajas de estos materiales hay que buscarlas en la gran área superficial que aportan estos nanorefuerzos y que producen en muchos casos mejoras sustanciales en sus propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas o propiedades barrera.

Los nanorefuerzos utilizados hasta la fecha son muy variados, encontrando arcillas, óxidos y sulfuros metálicos, nitruros o nanotubos de carbono. Desde el punto de vista de sus aplicaciones tribológicas, todavía son relativamente escasos los trabajos realizados, aunque en los últimos años se observa un interés creciente.

Para el estudio de las propiedades tribológicas de estos nuevos nanocomposites, se emplearon matrices poliméricas termoestables y termoplásticas. Las resinas epoxi son los materiales más utilizados en el caso de los termoestables, debido a la facilidad que presentan en su transformación y en la dispersión de las nanopartículas en la matriz.

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono (NT) por Iijima en 1991, se han publicado numerosos estudios que abarcan su aplicación en numerosas disciplinas. El desarrollo de nuevos nanocomposites por dispersión de NT en diferentes matrices poliméricas (termoplásticos y termoestables) es una de las líneas que han generado mayor interés, debido a la necesidad de obtener materiales cada vez más resistentes y ligeros. Sin embargo en lo que se refiere a sus aplicaciones tribológicas, los NT se encuentran en sus primeras etapas de estudio y desarrollo. Son escasos los estudios publicados relativos a sus prestaciones en cuanto a la reducción de los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste de los materiales en deslizamiento.

Se han propuesto diferentes técnicas para realizar una adecuada dispersión de estas nanofases de carbono en una matriz polimérica. Esta incluyen: mezcla en disolución, utilización de ultrasonidos, coagulación, mezcla por fusión, polimerización, oxidación o funcionalización química de las superficies de los nanotubos. El objetivo último de estos procesos es separar los NT individuales para obtener una dispersión homogénea a través de toda la matriz, mientras que la funcionalización química intenta además mejorar la adhesión entre los nanotubos y el polímero aumentando la resistencia de la interfase polímero-NT.

Los LI están formados por moléculas polares capaces de formar películas adsorbidas sobre las superficies en deslizamiento [92-93,105-108]. Trabajos previos de nuestro grupo de investigación han mostrado la capacidad de los LI como agentes lubricantes [109-111,136-137] y como modificadores de nanopartículas de ZnO [112]. Por otra parte, los NT también están siendo estudiados como aditivos de LI en el desarrollo de nuevos lubricantes. A diferencia de otros compuestos dispersantes donde es necesaria la utilización de disolventes, los LI presentan la característica de dispersar y actuar de disolventes a temperatura ambiente.

1.4.5. Estudios sobre la resistencia al rayado en polímeros

Cada vez son más numerosos los estudios realizados sobre la resistencia al rayado en polímeros, pero también son muy numerosos los tipos de polímeros existentes y muy dispares sus comportamientos frente a un mismo ensayo o carga. De la misma forma, un efecto similar se produce con las numerosas sustancias utilizadas como aditivos de polímeros por lo que no es posible generalizar.

Para conocer los resultados obtenidos hasta el momento del inicio del trabajo y situarnos en el panorama actual de la investigación, se ha realizado una revisión de los estudios más relevantes realizados sobre los polímeros utilizados.

1.4.5.1. Estudios de rayado en RE

Uno de los objetivos planteados al inicio del presente trabajo es el análisis del comportamiento frente al rayado de la resina epoxi pura (RE) y de nuevas dispersiones con nanotubos de carbono puros (NT), modificados con un líquido iónico (NTm), con el líquido iónico puro (LI08) o con ambos aditivos (NT + LI08), en ensayos de multirayado.

Con anterioridad, en distintos trabajos sobre tribología de polímeros realizados por el grupo de Ciencia de Materiales de la UPCT, se ha comprobado que es posible mejorar las propiedades tribológicas de termoplásticos (PS, PA6, PC) y de resina epoxi frente a acero inoxidable mediante la preparación de nuevas dispersiones con distintos contenidos de LI y con nanopartículas de ZnO y NTC puras o modificadas con líquido iónico, en estos polímeros.

De estos cabe destacar los que analizan el efecto de la adición de distintos contenidos de líquido iónico y/o de nanopartículas de ZnO sobre la resistencia al desgaste y al rayado en una matriz de resina epoxi [138].

En la figura 1.11, se muestran los valores de la tasa de desgaste obtenidos en los ensayos de fricción y desgaste realizados a las nuevas dispersiones preparadas con distintos contenidos del líquido iónico L102 (tetrafluorato de 1-etil-3-metilimidazolio) en resina epoxi. En el estudio [109] se pudo comprobar que existe una concentración óptima de LI, del 2,7%, para la que la tasa de desgaste es unos tres órdenes de magnitud menor al valor de desgaste correspondiente a la RE. La reducción del coeficiente de fricción para esta concentración del 2,7% de LI fue de un 60%.

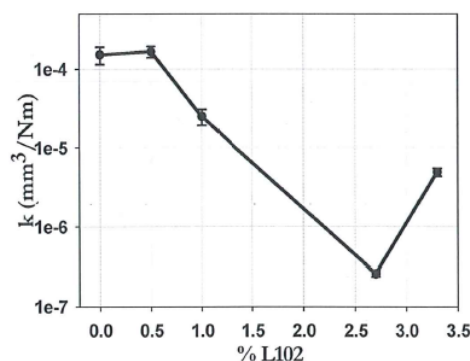


Figura 1.11. Valores de la tasa de desgaste en dispersiones de RE con distintos contenidos de LI

Como se pudo comprobar en la micrografía SEM y en el mapa elemental de flúor (figura 1.12), realizado a la dispersión de concentración óptima, el líquido iónico se distribuye en microesferas de unas 2 - 3 μm de diámetro medio.

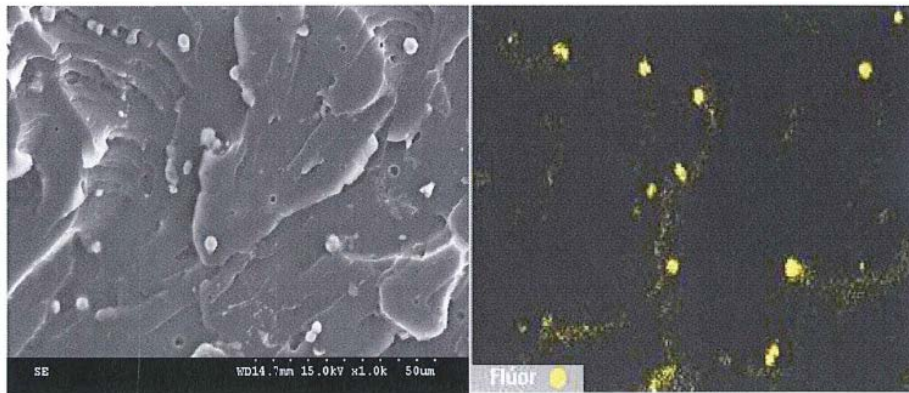


Figura 1.12.

También se desarrollaron nuevas dispersiones de LI, de ZnO o de ambos en la matriz epoxi para evaluar el efecto de los aditivos en la resistencia al desgaste adhesivo y abrasivo de la resina pura (figura 1.13). Bajo la configuración de punzón sobre disco solo la resina modificada con líquido iónico (RE+L108) presentaba valores de fricción más bajos durante todo el recorrido, presentando una reducción del coeficiente de fricción $> 50\%$ con respecto al resto de los materiales [138].

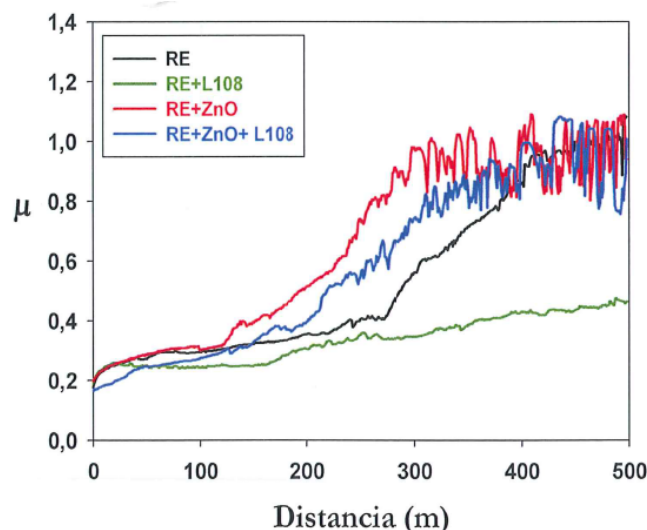


Figura 1.13. Variación de los valores de fricción con la distancia en nuevas dispersiones de LI y ZnO en RE.

La reducción en los valores de la fricción está de acuerdo con la menor tasa de desgaste que presenta el nanocomposite RE + LI, que es dos órdenes de magnitud inferior al resto de los materiales.

Como se aprecia en las micrografías ópticas que se muestran en la figura 1.14, apenas si existe una verdadera huella de desgaste sobre la superficie de RE + L108, en contraste con las huellas encontradas en el resto de los materiales.

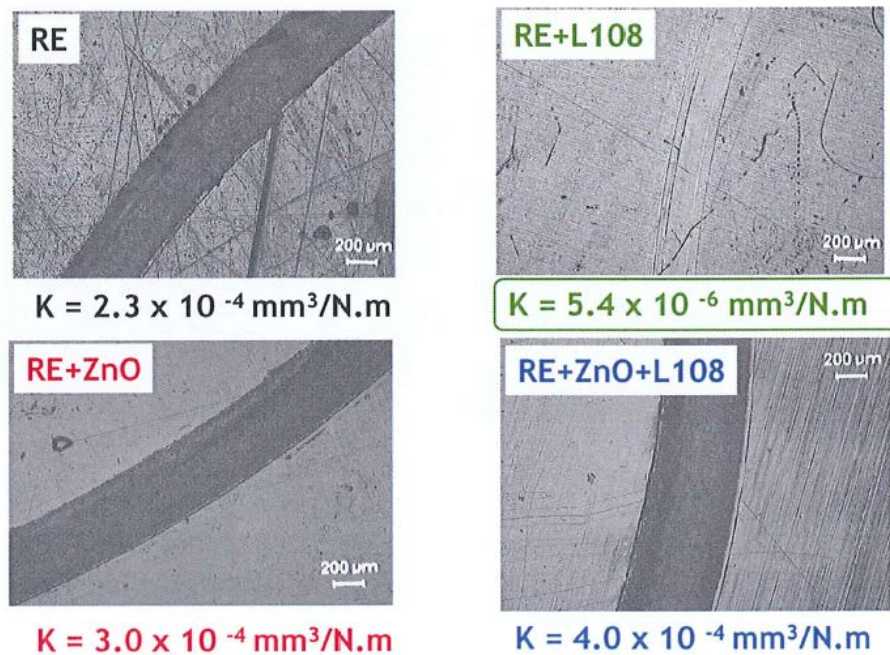


Figura 1.14. Valores de la tasa de desgaste en las dispersiones de LI y ZnO en RE.

Estos resultados concuerdan con los previamente presentados para la resina epoxi con el L102, con una cadena alquílica corta, lo que confirma el efecto lubricante interno de los líquidos iónicos para la resina epoxi en condiciones severas de contacto.

Sin embargo, en los ensayos de multirayado realizados, como se puede comprobar en las figuras 1.15 y 1.16, con respecto a la RE pura el único que mejoraba la resistencia al desgaste de tipo abrasivo (reducía la profundidad de penetración Pd y la huella residual Rh) era el nanocomposite que contenía solo ZnO, (el que presentaba mayor dureza y mayor Tg con respecto a la resina pura).

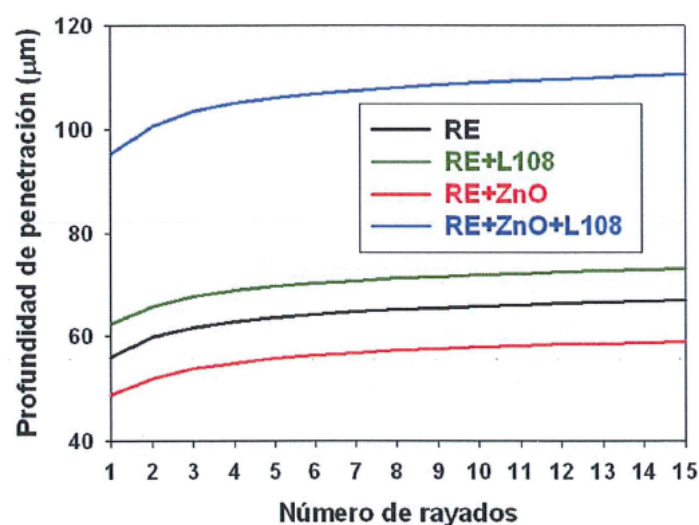


Figura 1.15. Variación de la profundidad de penetración con el número de rayados.

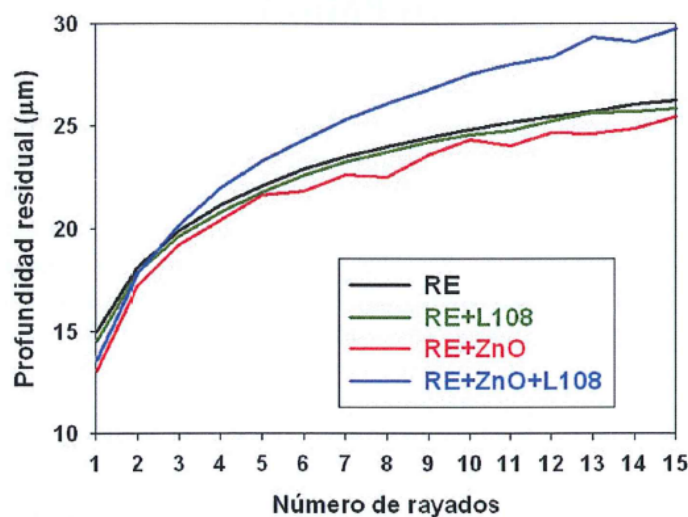


Figura 1.16. Variación de la profundidad residual con el número de rayados.

Por el contrario, la adición conjunta de ZnO y LI producía un incremento tanto en la profundidad de penetración (Pd) como en la huella residual (Rh), ya que el líquido iónico ejerce un efecto ligeramente plastificante que favorece la movilidad de las cadenas y, por tanto, la deformación.

Lo que se acaba de comentar se apreciar más claramente en el gráfico de barras de la figura 1.17, donde se recogen los valores después de 15 rayados.

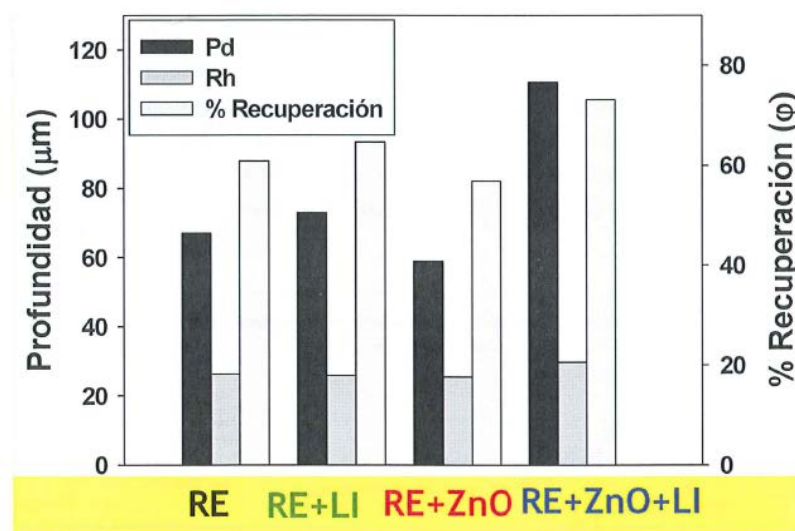


Figura 1.17. Resultados de los ensayos multirrayado para muestras estudiadas.

1.4.5.2. Estudios de rayado en PMMA

Recientemente el grupo de Ciencia de Materiales de la UPCT ha obtenido nuevas nanoestructuras de NTC con líquidos iónicos, utilizando nanotubos de pared simple que se han modificado con el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio siguiendo el método descrito por Fujushima, mediante molienda mecánica con un exceso de líquido

iónico que se elimina mediante sucesivos lavados con acrilonitrilo, centrifugado y secado en estufa de vacío [139].

Se ha obtenido así una nueva nanoestructura, denominada NTm, que ha sido utilizada para la obtención de nuevos nanocomposites de matrices termoplásticos (PS, PMMA y PC) con el objeto de reducir las tasas de desgaste de los polímeros [140].

Posteriormente se estudió la resistencia a la abrasión de probetas de nuevos nanocomposites de PMMA con nanotubos de carbono puros o con nanotubos modificados con LI08 obtenidos por extrusión e inyección. Se realizaron ensayos de multirayado en las mismas condiciones (15 rayados, velocidad de rayado de 5 mm/min y carga normal de 5 N) a muestras de PMMA puro, PMMA + 1% NT y PMMA + 1%NTm. Tras los ensayos se estudiaron los mecanismos de desgaste mediante microscopía electrónica de barrido y microperfilometría.

En la figura 1.18, se muestra la evolución de los valores de los coeficientes de fricción con el número de rayados. Como se puede comprobar, cuando el indentador desliza en dirección paralela al flujo de inyección, tanto los NT puros como los NTm muestran un efecto lubricante interno, ya que reducen los valores de fricción respecto al polímero base. Los valores de fricción para ambos nanocomposites son muy similares, obteniéndose la máxima reducción de la fricción (de un 32%) para el nanocomposite PMMA + NT, con respecto al PMMA.

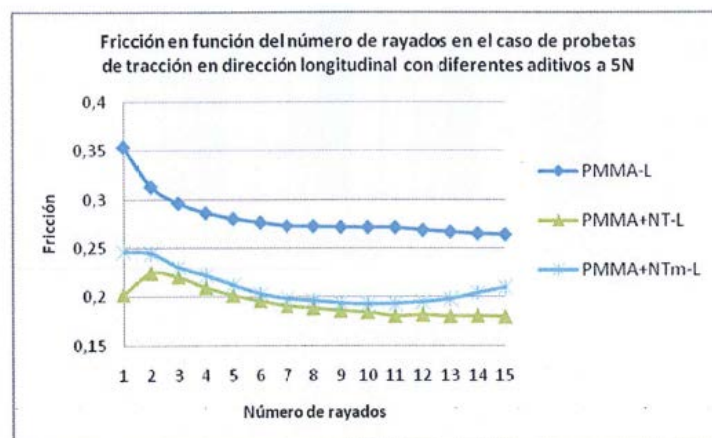


Figura 1.18. Variación de la fricción en función del número de rayados en probetas inyectadas en dirección longitudinal para el caso del PMMA puro, PMMA+NT y PMMA+NTm sometidas a una carga de 5N.

En la figura 1.19, se muestra la evolución de la profundidad de penetración instantánea con los sucesivos rayados en los tres materiales. Ambos nanocomposites presentan valores de profundidad de penetración menores que el polímero base, aunque los valores más bajos y el menor incremento con el número de rayados la presenta la dispersión que contiene NT puros.

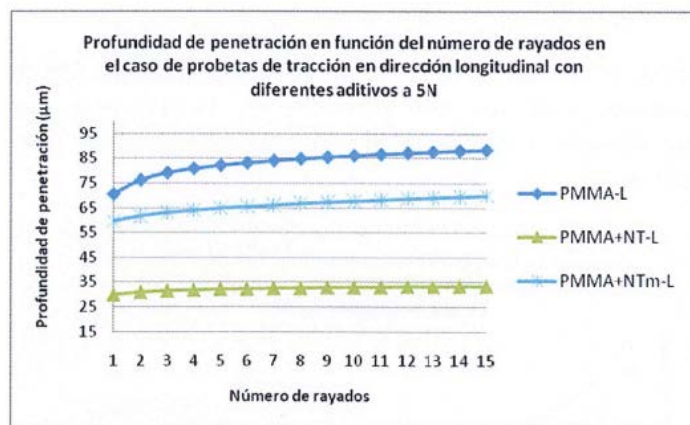


Figura 1.19. Variación de la profundidad de penetración en función del número de rayados en probetas inyectadas en dirección longitudinal para el caso del PMMA puro, PMMA+NT y PMMA+NTm sometidas a una carga de 5N.

La figura 1.20, muestra el daño permanente final debido al desgaste de tipo abrasivo producido por las repetidas pasadas del indentador y después de la recuperación viscoelástica de los tres materiales estudiados. Como se puede comprobar, el daño superficial final en el polímero base es muy severo, con un incremento de la profundidad residual del 77% con respecto al PMMA + NT, después de 15 rayados. También en este caso, el orden de resistencia al rayado es: PMMA+NT > PMMA+NTm > PMMA.

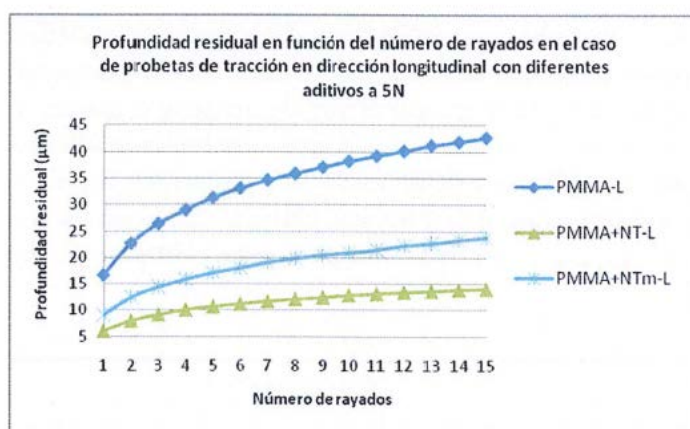


Figura 1.20. Variación de la profundidad residual en función del número de rayados en probetas inyectadas en dirección longitudinal para el caso del PMMA puro, PMMA+NT y PMMA+NTm sometidas a una carga de 5N.

Además, se puede comprobar como el polímero puro presenta un mayor incremento de la profundidad residual que los nanocompuestos, con los sucesivos rayados, debido al efecto de endurecimiento que se produce con los sucesivos rayados, tal y como se ha podido verificar en numerosos termoplásticos [141-148].

También, aunque ambos nanocompuestos presentan un daño permanente final menor que el polímero base, es el nanocomposite que contiene nanotubos de carbono el que presenta el valor de profundidad residual más bajo después de 15 rayados.

En la figura 1.21 se representan los valores de los porcentajes de recuperación viscoelástica de

cada material. El polímero base no solo presenta los valores más bajos de recuperación viscoelástica, sino que además, a diferencia de los nanocomposites, esta diferencia aumenta con los sucesivos rayados.

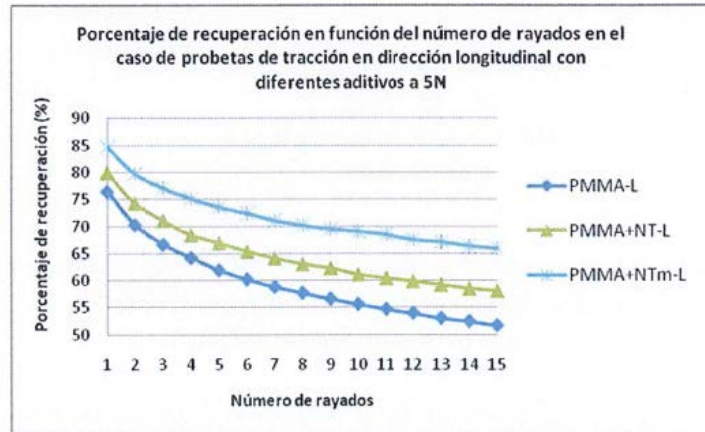


Figura 1.21. Variación del porcentaje de recuperación en función del número de rayados en probetas inyectadas en dirección longitudinal para el caso del PMMA puro, PMMA+NT y PMMA+NTm sometidas a una carga de 5N.

En la figura 1.22 donde se muestran las micrografías SEM obtenidas de las huellas correspondientes a los materiales estudiados tras los 15 rayados, se pueden observar tres tipos diferentes de mecanismos de desgaste. En la muestra de PMMA pura aparece una huella ancha y profunda con una superficie pulida sin partículas de desgaste o grietas. En el nanocomposite PMMA+NT, la huella es muy estrecha y se observan múltiples partículas de desgaste tanto a lo largo del borde como en el interior de la huella. Por último, en la muestra PMMA+NTm se puede observar un mecanismo de deformación plástica con acumulación de material en los bordes, deslaminación y propagación de grietas en la dirección perpendicular a la dirección del indentador.

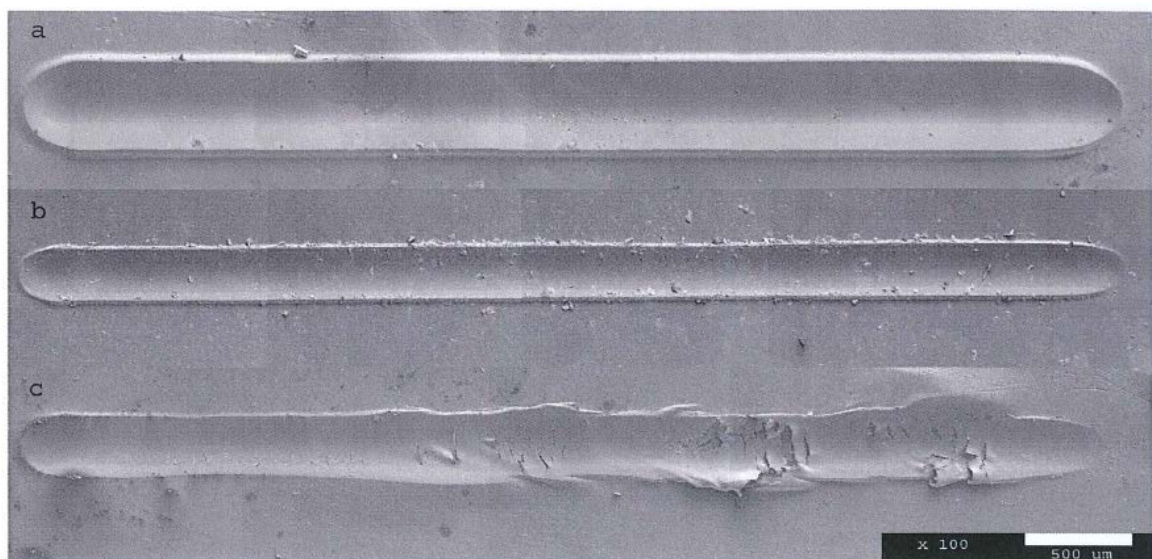


Figura 1.22. Micrografías SEM huellas después de 15 rayados en;
a) PMMA; b) PMMA+NT; c) PMMA+NTm

En la figura 1.23 se muestran los perfiles 3D de las huellas después de 15 rayados. Como se puede comprobar, se confirma el mecanismo de deformación plástica en PMMA, la presencia de partículas de desgaste en PMMA+NT, y la propagación de grietas a través de la huella en la muestra PMMA+NTm. En contraste con el resto de materiales, el mecanismo de deformación en PMMA+NTm presenta mayor deformación plástica y propagación de grietas en la primera mitad de la huella. Esta no uniformidad podría deberse a la presencia de defectos, que inducen a la nucleación de grietas.

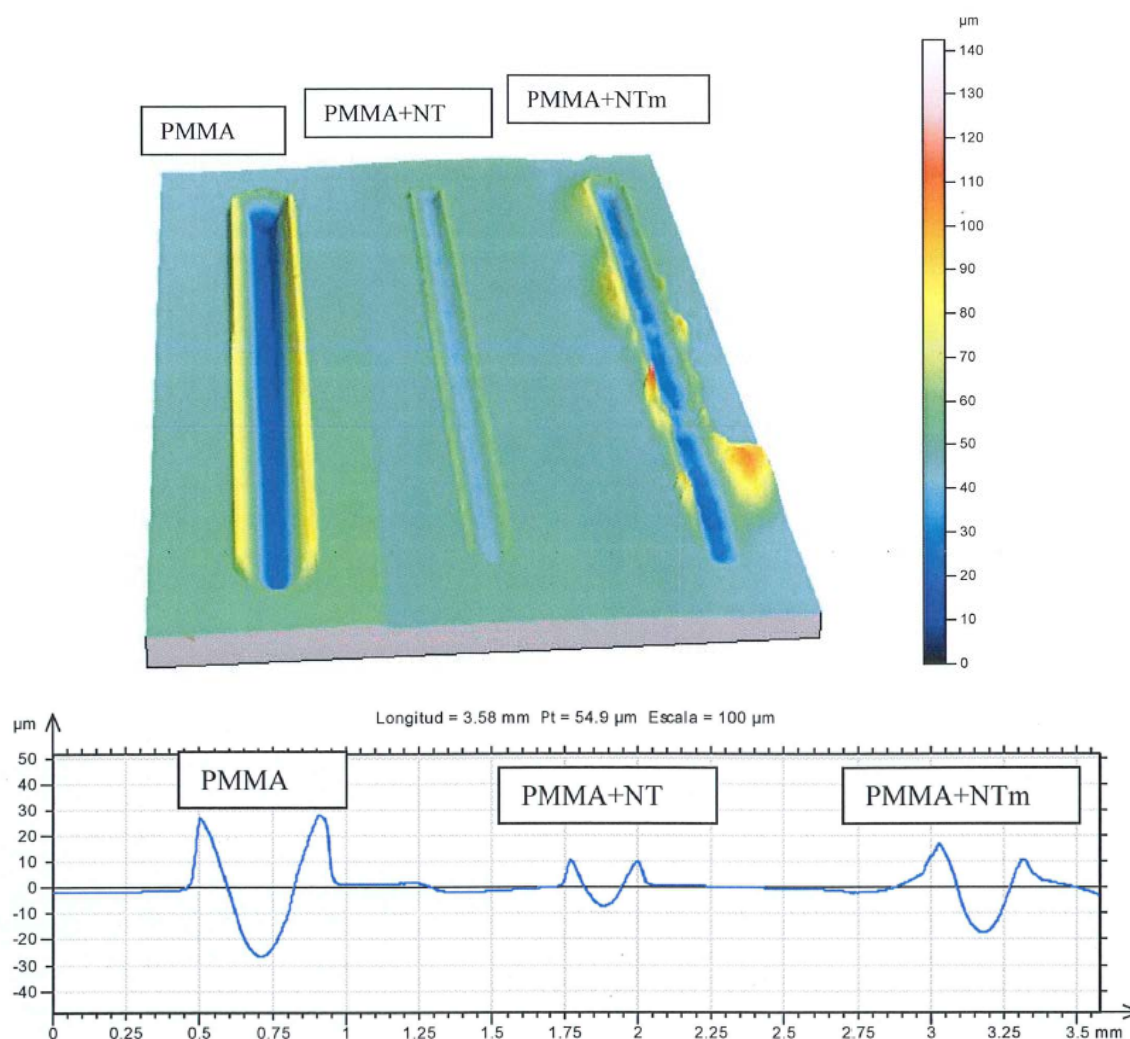


Figura 1.23. Microperfilometría huellas después de 15 rayados a 5 N de probetas inyectadas en dirección longitudinal de PMMA; PMMA+NT y PMMA+NTm: Vista 3D y Perfiles medios.

II. Objetivos

II. Objetivos

Con estos antecedentes, al inicio de este trabajo se plantearon alcanzar los siguientes objetivos:

1. Modificar nanotubos de carbono de pared simple (NT) con líquido iónico (LI) para obtener nanotubos de carbono modificados (NTm).
2. Obtener nuevos nanocomposites basados en dispersiones de LI, NT, NTm o ambos (NT+LI) en una matriz epoxi para estudiar la influencia de estos aditivos sobre el comportamiento tribológico de la matriz termoestable.
3. Realizar la caracterización fisicoquímica y estructural de las nuevas dispersiones de RE preparadas.
4. Estudiar las propiedades tribológicas de las dispersiones de RE realizando ensayos bajo la configuración punzón sobre disco y ensayos de rayado, con el fin de estudiar tanto la resistencia al desgaste adhesivo como abrasivo de los nuevos materiales.
5. Estudiar la eficacia de nuevos líquidos iónicos próticos para reducir la fricción y el desgaste de polímeros termoplásticos, tales como polimetilmetacrilato (PMMA) y polieterimida (ULTEM).
6. Obtener y caracterizar nuevos nanocomposites basados en dispersiones de NT en PMMA.
7. Evaluar la influencia que factores tales como el proceso de fabricación, la calidad y estado inicial del material, la dirección del flujo de inyección y la concentración del aditivo, tienen sobre la resistencia al rayado de los nanocomposites de PMMA.
8. Evaluar los mecanismos que operan en cada caso mediante microscopía electrónica de barrido y microperfilometría.

III. Materiales y Métodos Experimentales

III. Materiales y Métodos Experimentales

3.1. Materiales utilizados en la experimentación

En este trabajo se han realizado ensayos de fricción y desgaste para determinar:

- 1.- El comportamiento tribológico de nuevos líquidos iónicos próticos como lubricantes de contactos metal-polímero.
- 2.- Las propiedades tribológicas de nuevos materiales basados en la dispersión de líquidos iónicos y/o nanotubos de carbono, en polímeros.

Para estos fines se han empleado los contactos polímero (puros y modificados) frente a punzones de acero AISI 52100 y de acero inoxidable AISI 316L.

3.1.1. Polímeros

En este apartado se presentan algunos aspectos generales relacionados con los polímeros que se han usado en el desarrollo del trabajo y que se recogen en la tabla 3.1, completando la información dada en el capítulo 1. Así, se hace una breve mención a sus propiedades físicas, procesamiento y aplicaciones

Tabla 3.1. Polímeros empleados.

Polímero	Denominación comercial	Fabricante
Resina epoxi (RE)	Ampreg 22	SP Systems (JEMG Gazechim Composites)
Polimetilmetacrilato (PMMA)	Polvo empastillado metalografico Plexiglas®	Buehler, Ltd Evonik Industries
Polieterimida (PEI)	Ultem® 1010	Sabic-IP

3.1.1.1. Resina epoxi

El sistema epoxi utilizado corresponde al producto Ampreg 22 para laminación, fabricado por SP Systems (UK), y suministrado por JEMG Gazachim Composites (España).

Esta resina epoxi se puede utilizar tanto para imprimación manual como en procesos de vacío. Presenta baja exotermia y viscosidad, lo que la hace muy adecuada para la fabricación de grandes estructuras de materiales compuestos.

El sistema Ampreg 22 consta de un prepolímero común, el digliciléter del bisfenol A (DGEBA), cuya estructura se representa en la figura 3.1, resultante de la reacción de condensación entre la epiclorhidrina y el bisfenol A, y la posibilidad de utilizar cinco agentes endurecedores distintos, lo que permite un amplio rango de condiciones de curado. En nuestro caso, para la preparación de las probetas objeto de ensayo, se ha utilizado el DGEBA, al que se le añadió un 28% en peso de un endurecedor formado por una mezcla de aminas (2-piperazina-1-iletilamina; 3,6-diazooctano-1,8-diaminatrietilentetramina; 3,6-dioxaoctametilen-diamina y 3-aminometil -3,5,5-trimetilciclohexilamina).

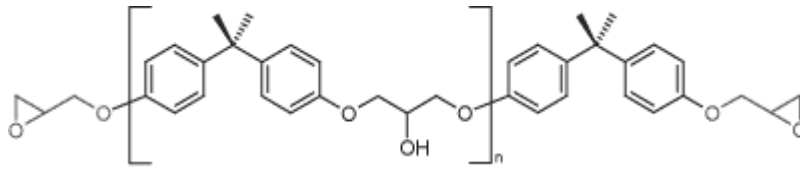


Figura 3.1. Estructura del prepolímero DGEBA.

Como se muestra en el esquema de reacción de la figura 3.2, el mecanismo de curado implica la desaparición de grupos amino, NH , y la aparición de grupos hidroxilo, OH .

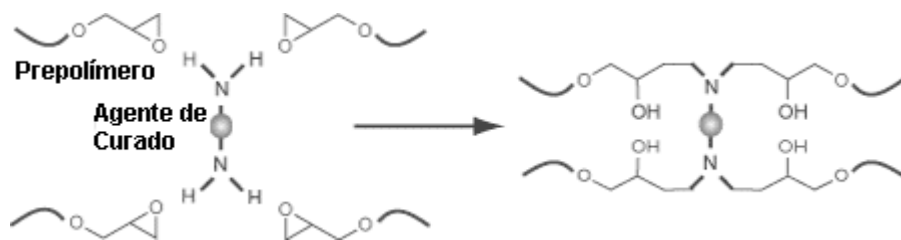


Figura 3.2. Mecanismo de curado de la resina epoxi.

El producto presenta un color amarillo brillante, lo que facilita su identificación durante el procesado. Otra característica importante de esta resina es la ausencia de grupos fenol en su formulación, lo que permite su utilización en procesos con molde abierto, donde puede haber contacto por salpicaduras con la piel.

Sus propiedades mecánicas y térmicas dependen tanto del tipo y proporción del agente de curado empleado, como de las condiciones (temperatura y tiempo) bajo las cuales se realiza el proceso. La información detallada suministrada por el fabricante se puede consultar en http://www.kevra.fi/data/attachments/Ampreg_22_hybrid_PDS.pdf.

3.1.1.2. Polimetilmetacrilato

En el presente trabajo se han utilizado dos calidades de PMMA. Una en forma de polvo para empastillado metalográfico suministrado por Buehler, Ltd. y otra de la marca comercial Plexiglas® suministrada en forma de granza por la compañía Evonik Industries. Algunas de sus características se detallan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Características de las calidades de PMMA ensayadas.

Proveedor	Buehler, Ltd	Evonik Industries
Nombre del producto	Polvo para empastillado metalográfico	Plexiglas®
Clase de producto	Compuesto de resina	
Densidad de vapor	Más ligero que el aire	
Aspecto	Polvo	Granza
Solubilidad en agua	Insoluble	
Estado físico	Sólido	

Se trata de un plástico de ingeniería que se obtiene de la polimerización del metacrilato de metilo (figura 3.3) y que compite en cuanto a aplicaciones con otros plásticos como el policarbonato (pc) o el poliestireno (PS), aunque el acrílico destaca frente a otros plásticos transparentes en cuanto a resistencia a la intemperie, transparencia y resistencia al rayado.

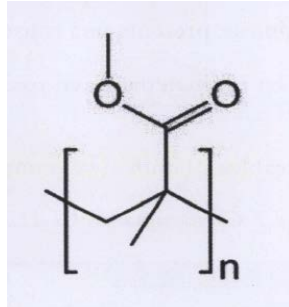


Figura 3.3. Estructura del PMMA

Por estas cualidades es utilizado en múltiples aplicaciones tales como en señalización, expositores, protecciones en maquinaria, mamparas separadoras decorativas y de protección, acuarios y piscinas, etc. Las ventajas de este material son muchas pero las que lo diferencian del vidrio son: bajo peso, mejor transparencia e inferior fragilidad. De los demás plásticos se diferencia especialmente por su mejor transparencia, su fácil moldeo y su posible reparación en caso de cualquier raya superficial. Últimamente encontramos muchos diseños, colores y acabados en las planchas que abren un mundo de posibilidades para su uso en arquitectura y decoración, sectores en los que cada vez se emplea más frecuentemente.

En gránulos el acrílico es un material higroscópico, razón por la cual es necesario secarlo antes de procesarlo.

Entre sus propiedades cabe destacar una transparencia en torno a un 93% (la mayor de los plásticos), su alta resistencia al impacto, (de diez a veinte veces la del vidrio) y su gran resistencia a la intemperie y a la radiación ultravioleta. Es un excelente aislante térmico y acústico, la mitad de ligero que el vidrio, de dureza similar a la del aluminio y fácil de mecanizar y moldear.

3.1.1.3. Polieterimida

La polieterimida utilizada, fabricada por Sabic (Cartagena) corresponde a la resina Ultem 1010. Pertenece a las resinas de polieterimida no reforzadas que ofrecen una combinación única de propiedades, de ahí que estén certificadas por la FDA para contacto con alimentos y cumplan con las especificaciones UL94 VO e ISO 10993. Se trata de un polímero de altas prestaciones térmicas y mecánicas, formulado para mejorar la durabilidad manteniendo la transparencia y una muy buena estabilidad dimensional.

El polímero en forma de granza transparente y de color ámbar, ofrece una increíble termoresistencia, una gran resistencia y rigidez y una amplia resistencia química. Además,

cuenta con un equilibrio único entre las propiedades mecánicas y de procesabilidad, ofreciendo a los técnicos de diseño una libertad y una flexibilidad excepcionales.

Es un material especificado como aislante eléctrico/electrónico que ofrece una elevada resistencia a la intemperie y una excelente resistencia al impacto, incluso a bajas temperaturas.

La tabla 3.3, recoge las principales características del Ultem 1010.

Tabla 3.3. Características del ULTEM 1010 a temperatura ambiente.

	NORMA ASTM	Valor	Unidades
Gravedad específica	D 792	1.28	g/cm ³
Resistencia a la tensión	D 638	1,160	Kg/cm ²
Módulo de elasticidad a la tensión	D 638	35,155	Kg/cm ²
Elongación a la ruptura	D 638	80	%
Resistencia a la flexión	D 790	1,406	Kg/cm ²
Módulo de elasticidad a la flexión	D 790	35,155	Kg/cm ²
Resistencia a la compresión, 10% de deformación	D 695	1,547	Kg/cm ²
Módulo de elasticidad a la compresión	D 695	33,749	Kg/cm ²
Dureza escala Shore D	D 2240	86	D
Coefficiente expansión térmica lineal (de -40 a 149 °C)	E 831 (TMA)	3.1x10 ⁻⁵	In./in./°F
Temperatura deflexión al calor (264 psi)	D 648	204	°C
Temperatura de servicio en Aire (Máx)	--	171	°C
Conductividad térmica	F 433	0.85	BTU in./hr.ft ² .°F
Resistencia dieléctrica, corto tiempo	D 149	830	Volts/mil
Resistividad volumétrica	D 257	10 ¹⁷	Ohm*cm
Constante dieléctrica, 1MHz	D 150	3.15	
Absorción de agua en 24 horas	D 570 (2)	0.25	% por peso
Absorción de agua hasta saturación	D 570 (2)	1.25	% por peso

Esta resina se ha convertido en un material clave para una amplia gama de aplicaciones. Así se emplea en la fabricación de componentes en la industria aeronáutica, alimentaria y electrotécnica.

3.1.2. Punzones de acero

Para los ensayos tribológicos punzón sobre disco se han utilizado punzones de acero inoxidable AISI 316L, con la geometría mostrada en la figura 3.4a. y con un radio de curvatura de 0,8 mm (figura 3.4b). Estos punzones fueron fabricados por UTIGEN, S.L.

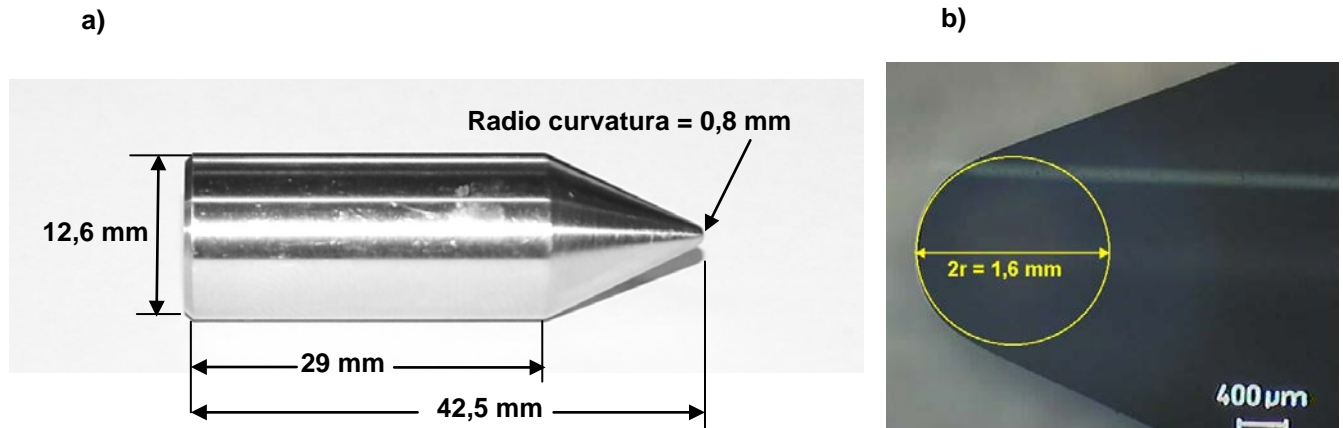


Figura 3.4. a) Geometría de los punzones. b) Radio de curvatura de los punzones.

En la tabla 3.4 se muestra la composición química del acero, proporcionada por el fabricante.

Tabla 3.4. Composición química de los punzones utilizados.

Acero AISI 316L							
% en peso							
Máx							
C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo
0,03	2,00	1,00	0,030	0,045	16,50-18,50	10,00-13,00	2,00-2,50

Todos los ensayos tribológicos de fricción y desgaste se han realizado enfrentando los polímeros puros o los nuevos nanocomposites contra punzones de acero inoxidable AISI 316L, antes descritos y adaptados al tribómetro (figura 3.5).



Figura 3.5. Configuración de los ensayos punzón sobre disco.

3.1.3. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos empleados en el estudio son sales fundidas que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente y que generalmente están formados por cationes orgánicos voluminosos y aniones orgánicos o inorgánicos. Además de presentar una combinación única de propiedades, por lo general son solubles en agua y en fases orgánicas, presentan una amplia ventana electroquímica, dan lugar a nanoestructuras ordenadas en disolución y aunque inicialmente su coste era alto, en la actualidad ya compiten con otros aditivos lubricantes como los perfluoropolietéres.

En la tabla 3.5 se muestran los distintos líquidos iónicos utilizados, con la abreviatura empleada para su denominación.

Tabla 3.5. Líquidos iónicos empleados en el estudio.

LI	Denominación
L102	Tetrafluoroborato de l-etil, 3-metilimidazolio
L108	Tetrafluoroborato de l-octil, 3-metilimidazolio
LP106	Hexafluorofosfato de l-hexil, 3-metilimidazolio
DAd	Adipato de 2-hidroxidietanolamonio
MSu	Succinato de 2-hidroxidietanolamonio

Los tres primeros líquidos iónicos que aparecen en la tabla 3.5, derivados del imidazolio y con la formulación general que se muestra en la figura 3.6, fueron suministrados por Pluka Chemie GmbH (Alemania).

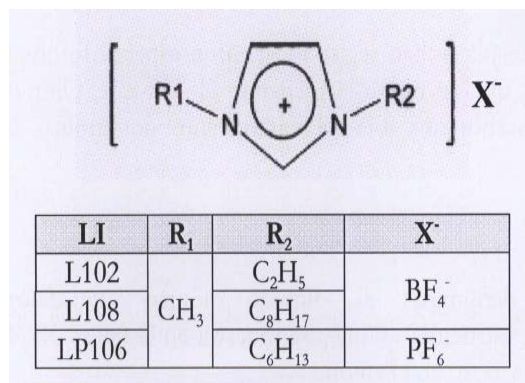


Figura 3.6. Fórmula general de los líquidos iónicos derivados del imidazolio utilizados.

Estos líquidos iónicos están produciendo un profundo impacto en Ciencia de Materiales y en tribología ya que han mostrado una excelente capacidad como lubricantes de materiales metálicos y cerámicos en condiciones severas de deslizamiento. Sin embargo, estos líquidos iónicos derivados de imidazolio con los aniones BF₄⁻ o PF₆⁻, en presencia de agua, pueden dar lugar a la formación de HF, provocando tribocorrosión en el contacto y por tanto incrementan el coeficiente de fricción.

Muy recientemente se han descrito nuevos líquidos iónicos próticos que están formados por la combinación estequiométrica de un ácido y una base de Bronsted. Estos líquidos iónicos próticos pueden suponer una alternativa a los lubricantes derivados de imidazolio con aniones conteniendo flúor, dada su facilidad de obtención, su bajo coste y su baja toxicidad, a la vez

que mantienen la capacidad para desarrollar propiedades a medida combinando distintos aniones y cationes, y variando la longitud de las cadenas laterales.

La presencia de protones con una elevada movilidad los hace interesantes en numerosas aplicaciones. Como lubricantes de contactos polímero/metal, interesa también que muchos de ellos son solubles en agua.

Por lo anteriormente expuesto, en el presente trabajo y para los ensayos de fricción y desgaste se han seleccionado dos nuevos líquidos iónicos próticos derivados de amonio sintetizados por el grupo del Dr. Iglesias de Universidad Federal de Bahía (Brasil). Se trata de los líquidos iónicos DAd y MSu que como se ha podido comprobar en estudios previos, han funcionado bien tanto en estado puro como disueltos en agua en el contacto AISI 316L/zafiro. Estos nuevos líquidos iónicos próticos solo se diferencian en el anión.

Salvo el líquido iónico LI08 que se ha utilizado como aditivo lubricante interno para la preparación de nuevas dispersiones de resina epoxi, el resto se han utilizado tanto en estado puro como disueltos en agua, como lubricantes del contacto PMMA/AISI 316L. En el contacto ULTEM/AISI 316L se utilizó el LI que mejor comportamiento presentó en los ensayos realizados con PMMA.

Los datos de propiedades físicas corresponden a los facilitados por el fabricante de los líquidos iónicos, que en algunos casos han sido completados con los recogidos en la bibliografía. Los análisis realizados por termogravimetría se han llevado a cabo en el equipo TGA/DSC IHT de Mettler-Toledo (Apartado 3.2.3.2), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en atmósfera de aire desde temperatura ambiente hasta 600 °C.

Los espectros de infrarrojos se han registrado con un espectrofotómetro Nicolet Magna FT-550 (Apartado 3.2.3.5) que se controla mediante el software Omnic 2.1 desde un PC. La muestra se prepara colocando una gota del material entre dos láminas de polietileno.

3.1.3.1. L102

Como L102 se denomina al líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio, cuya estructura química se muestra en la figura 3.7. Es un líquido iónico de cadena corta, con flúor y boro en el anión.

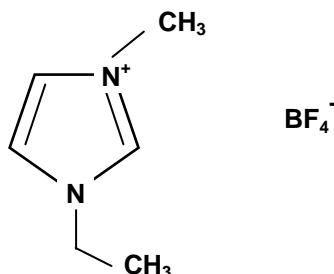


Figura 3.7. Estructura molecular del LI102.

Propiedades físicas

- ★ Temperatura de fusión: 15 °C.
- ★ Temperatura de descomposición: 423 °C.
- ★ Densidad (25 °C): 1,30 g/cm³.
- ★ Viscosidad (20 °C): 113,20 mm²/s.

Termogravimetría

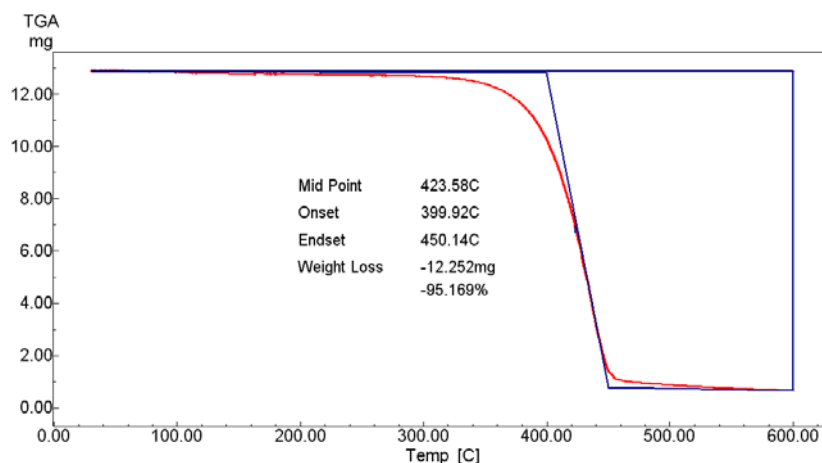


Figura 3.8. Análisis termogravimétrico en aire del L102.

Espectroscopía infrarroja

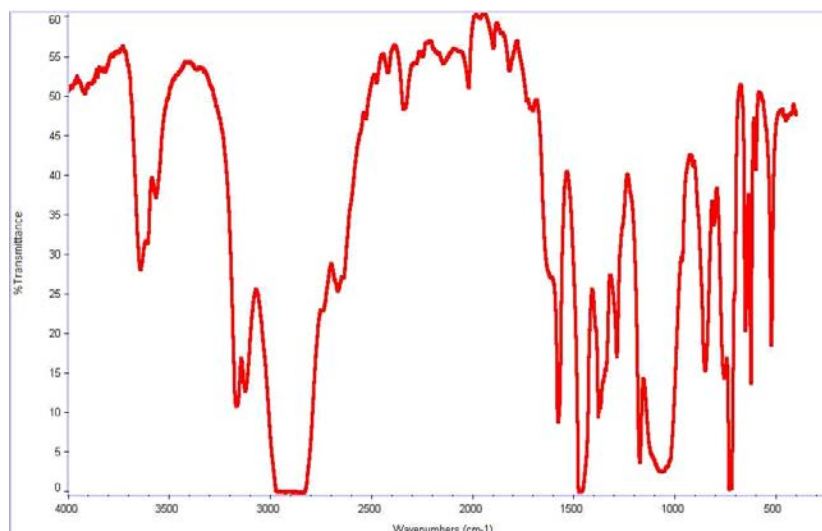


Figura 3.9. Espectro infrarrojo del L102.

3.1.3.2. L108

Denominamos L108 al tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio (ver figura 3.10). Presenta el mismo anión que el anterior pero una mayor cadena alquílica. Este líquido iónico se ha utilizado como modificador de los nanotubos de carbono y como aditivo lubricante interno para preparar los nuevos nanocomposites de resina epoxi.

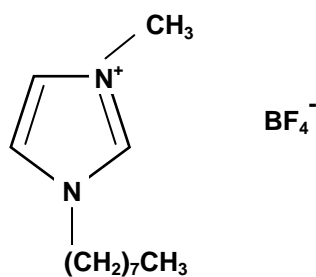


Figura 3.10. Estructura molecular del L108.

Propiedades físicas

- ★ Temperatura de fusión: - 82 °C.
- ★ Temperatura de descomposición: 400 °C.
- ★ Densidad (20 °C): 1,12 g/cm³.
- ★ Viscosidad (20 °C): 344,35 mm²/s.

Termogravimetría

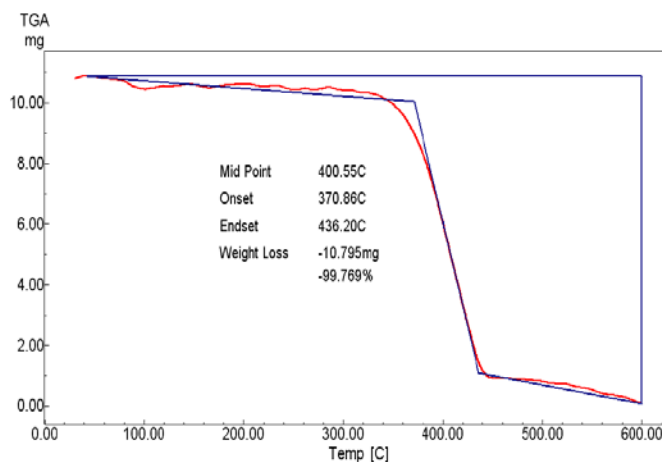


Figura 3.11. Análisis termogravimétrico en aire del L108.

Espectroscopía infrarroja

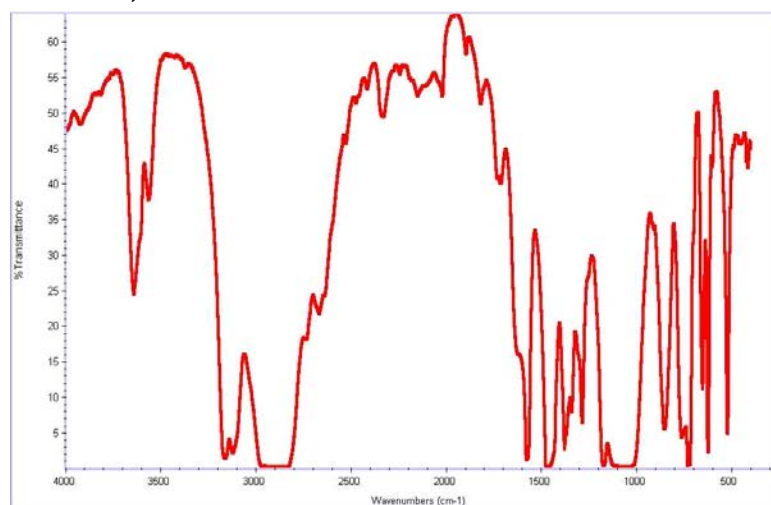


Figura 3.12. Espectro infrarrojo del L108.

3.1.3.3. LP106

Denominamos así al hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio (figura 3.13), un líquido iónico de cadena larga, conteniendo flúor y fósforo en su anión.

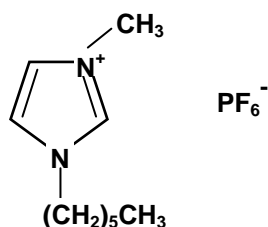


Figura 3.13. Estructura molecular del LP106.

Propiedades físicas

- ★ Temperatura de fusión: $-74\text{ }^\circ\text{C}$.
- ★ Temperatura de descomposición: $431\text{ }^\circ\text{C}$.
- ★ Densidad ($20\text{ }^\circ\text{C}$): $1,30\text{ g/cm}^3$.
- ★ Viscosidad ($20\text{ }^\circ\text{C}$): $547,70\text{ mm}^2/\text{s}$.

Termogravimetría

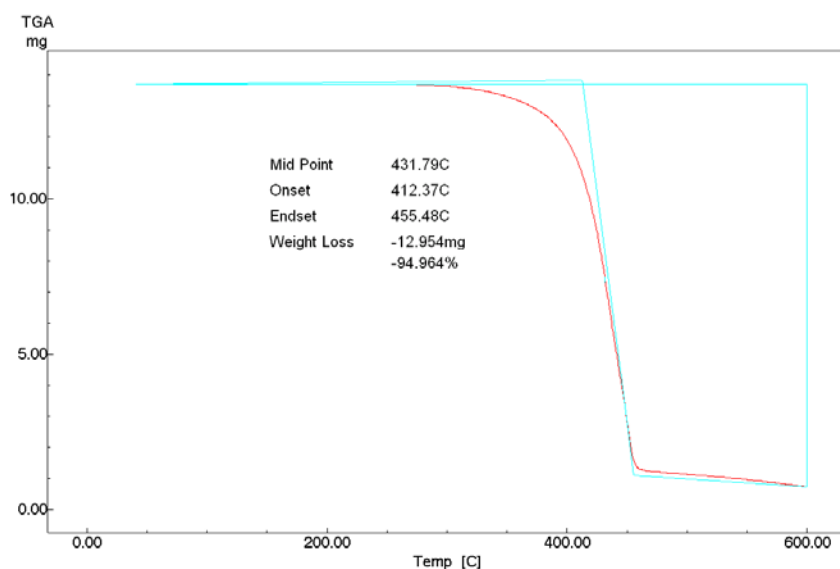


Figura 3.14. Análisis termogravimétrico en aire del LP106.

Espectroscopía infrarroja

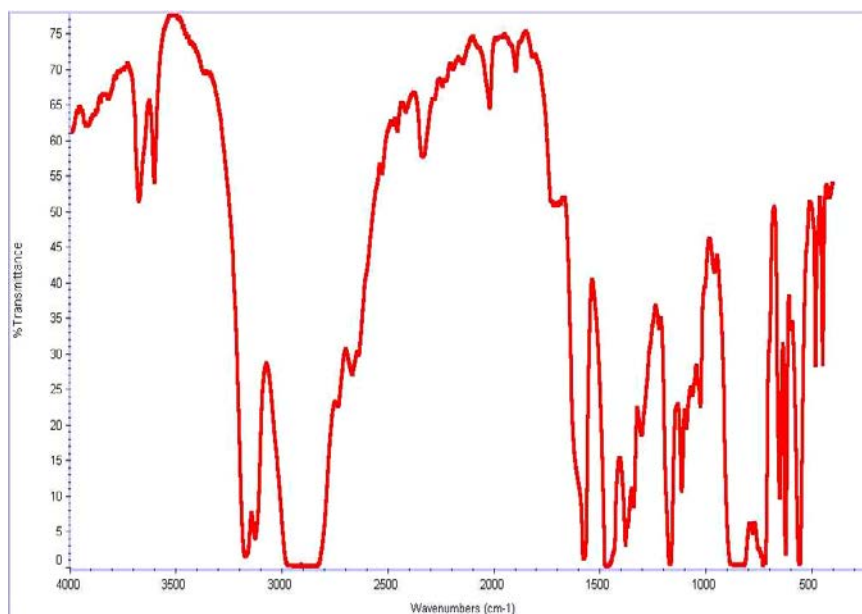


Figura 3.15. Espectro infrarrojo del LP106.

3.1.3.4. DAd

Denominamos DAd al líquido iónico prótico adipato de 2-hidroxidietanolamonio (ver figura 3.16).

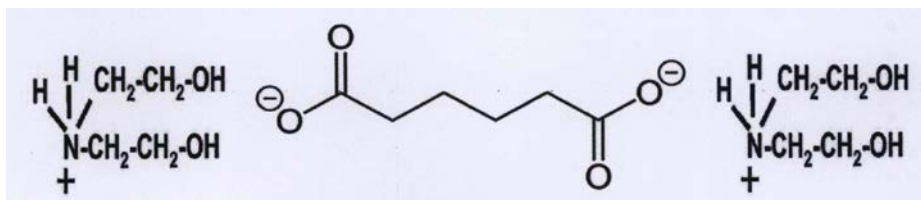


Figura 3.16. Estructura molecular del DAd.

Como se puede comprobar en el termograma de la figura 3.17, presenta una temperatura de descomposición en aire de 327°C.

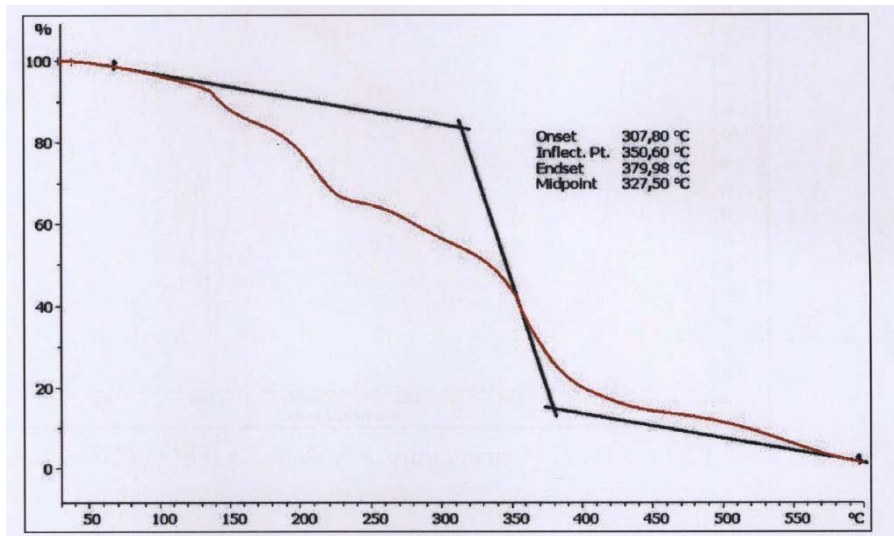


Figura 3.17. Análisis termogravimétrico en aire del DAd.

En los ensayos de lubricación realizados en el par PMMA/AISI 316L se han utilizado como lubricantes del contacto tanto el DAd puro como la disolución al 1% en peso en agua, por lo que se han determinado en ambos casos las propiedades que se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Propiedades del DAd y disolución Agua+DAd (1%).

	DAd puro	Agua + DAd (1%)
pH	7,96	7,01
Conductividad eléctrica [S]	$224,8 \times 10^{-6}$	$2,869 \times 10^{-3}$
Viscosidad [Pa·s]	1,51	$9,53 \times 10^{-4}$

Espectroscopía infrarroja

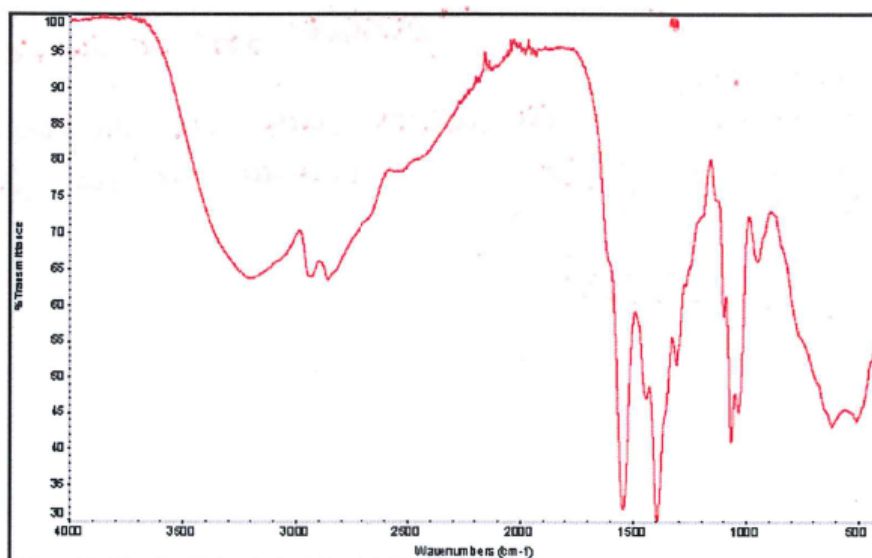


Figura 3.18. Espectro infrarrojo del DAd puro.

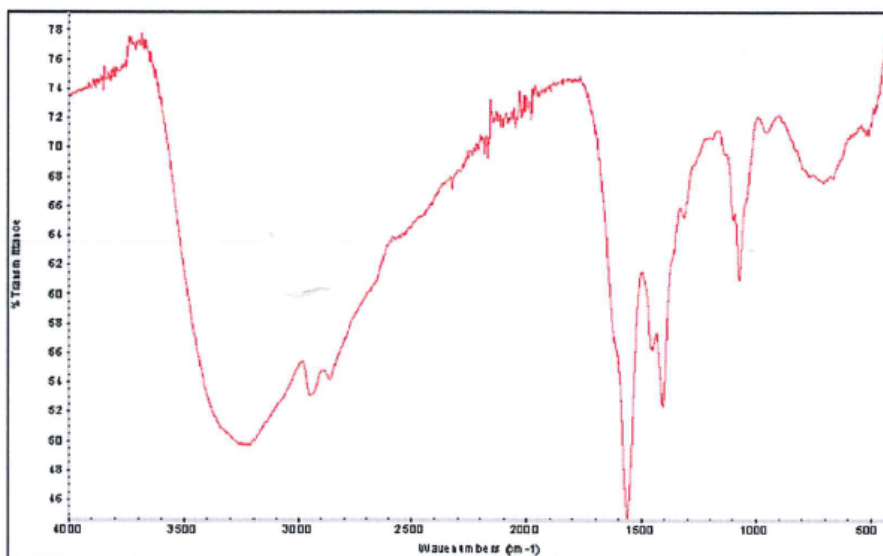


Figura 3.19. Espectro infrarrojo de la disolución ($H_2O+1\%$ DAd).

3.1.3.5. MSu

Denominamos MSu al líquido iónico prótico succinato de 2-hidroxidietanolamonio (ver figura 3.20). Al igual que el DAd, este líquido iónico también se ha utilizado puro y en disolución con un 1 % en peso en agua para lubricar los contactos PMMA/AISI 316L y ULTEM/AISI 316L.

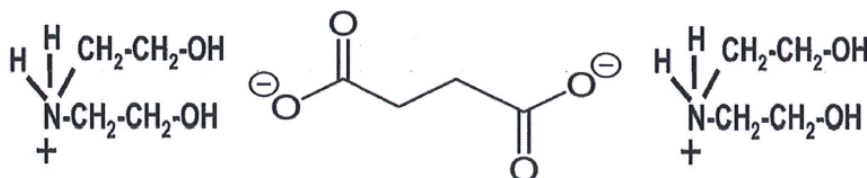


Figura 3.20. Estructura molecular del MSu.

El MSu presenta una temperatura de descomposición en aire de 206° (figura 3.21).

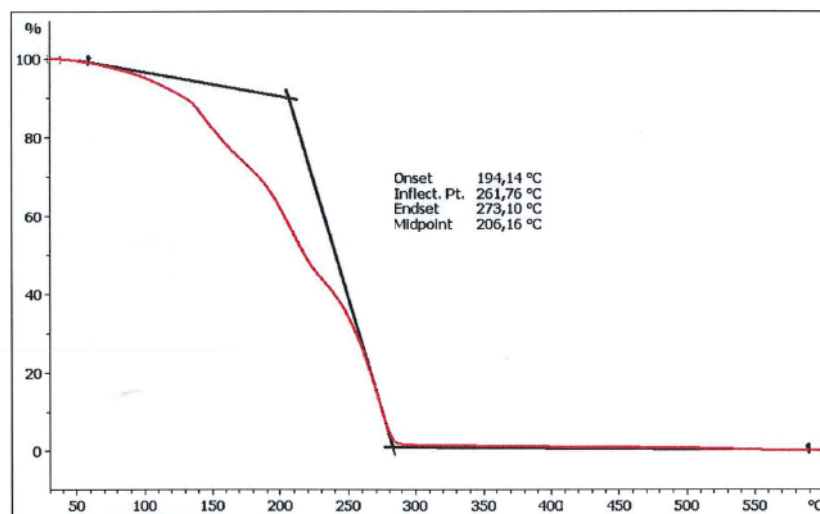


Figura 3.21. Análisis termogravimétrico en aire del MSu.

Al igual que con el líquido iónico anterior, se han determinado las propiedades que se muestran en la Tabla 3.7.

	MSu puro	Agua + MSu (1%)
pH	8,7	8,1
Conductividad eléctrica [S]	$5,8 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-3}$
Viscosidad [mPa·s]	91	$5,7 \times 10^{-4}$

Tabla 3.7. Propiedades del MSu y disolución Agua+MSu (1%).

Espectroscopía infrarroja

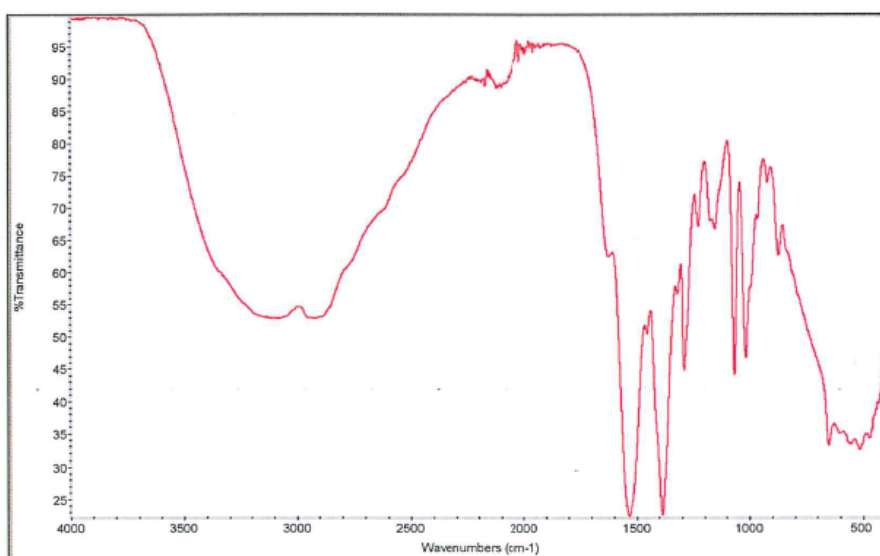


Figura 3.22. Espectro infrarrojo del MSu puro.

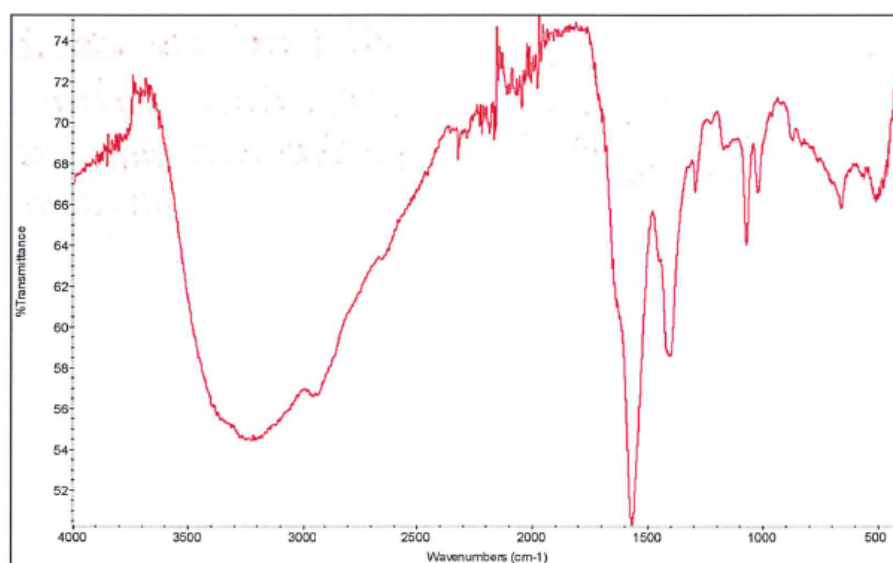


Figura 3.23. Espectro infrarrojo de la disolución ($H_2O+1\%$ MSu).

3.1.4. Nanotubos de carbono

Los nanotubos empleados para la preparación de las nuevas dispersiones de RE y PMMA son del tipo de pared simple (anteriormente hemos denominado SWNTC).

3.1.4.1. Características

A continuación se detallan las características más importantes de los nanotubos de carbono empleados.

Tabla 3.8. Características de los nanotubos de carbono empleados.

Proveedor	Nanostructured & Amorphous Materials, inc.; 16840 Clay Road, Suite 113 Houston, TX 77084, USA.
Nombre del producto	Single-walled nanotubes (SWCNTs).
Número de stock	1284YJ.
Pureza	>95% en volumen en nanotubos de carbono >90% en volumen de nanotubos de pared simple
Diámetro	1 – 2 nm
Longitud	5 – 30 μm
Superficie específica	400 m^2/g
Color	Negro
Método de obtención	Catalítico CVD.

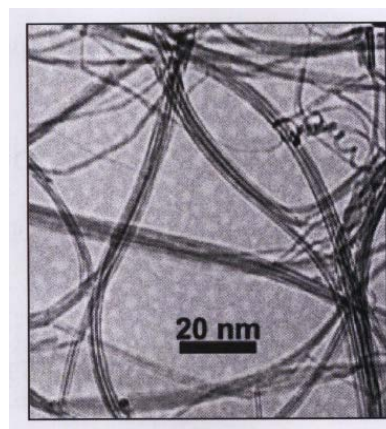


Figura 3.24. Micrografía TEM de los nanotubos de pared simple empleados.

3.1.4.2. Análisis del producto

La información que facilita el proveedor del análisis del producto es la siguiente:

- Diámetro exterior promedio: 1,1nm.
- Contenido porcentual de los componentes: Carbono (C): 96,30 %; Aluminio (Al): 0,08 %; Cloro (Cl): 0,41 %; Cobalto (Co): 2,91% y Azufre (S): 0,29 %.

3.1.4.3. Espectroscopia Raman

A continuación, se expone el resultado de la espectroscopia de Raman.

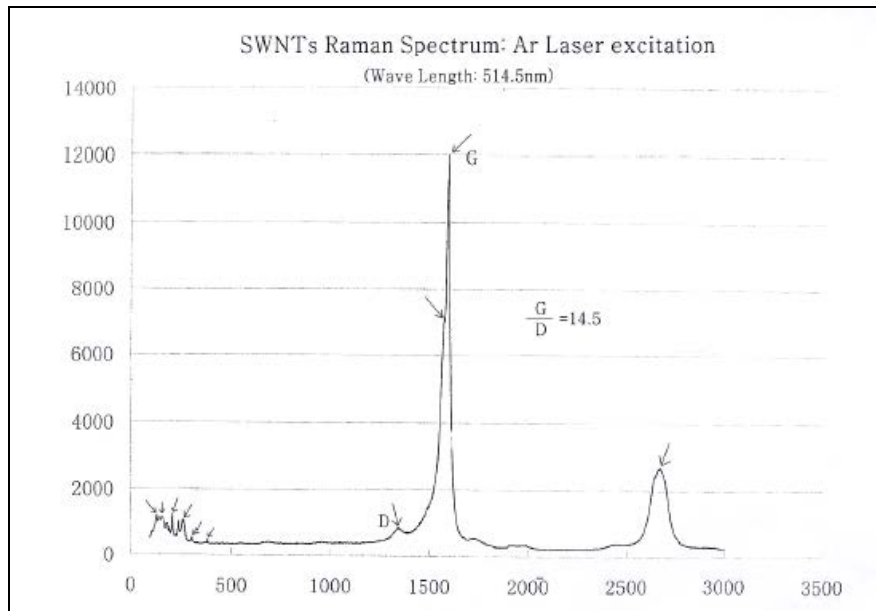


Figura 3.25. Espectroscopia de Raman correspondiente a los SWNTC

Como se puede observar, la relación de intensidad dada por $G/D=14,5$; nos indica que la pureza de los nanotubos es elevada.

3.2. Equipos empleados en la experimentación

En el proceso experimental seguido durante el desarrollo de la presente tesis se han utilizado numerosos equipos que se han clasificado en:

- Equipos empleados para la obtención de probetas.
- Equipos empleados en el acondicionamiento de las probetas.
- Equipos empleados en las técnicas de Caracterización.
- Equipos empleados en los ensayos tribológicos.

3.2.1. Equipos empleados para la obtención de probetas

3.2.1.1. Molino

La molienda de la granza de PMMA puro y de PMMA + 1%NT para la posterior preparación de discos por compresión de los distintos nanocomposites de PMMA estudiados, se realizó en un molino ultracentrífugo RETSCH, modelo ZM 200 como el que se muestra en la figura 3.26.



Figura 3.26. Molino RETSCH, modelo ZM 200.

Este molino se emplea para la molienda fina y ultrarápida de materiales blandos a semiduros y fibrosos. La trituración se realiza por efectos de impacto y cizallamiento entre el rotor y el tamiz anular estacionario. El material alimentado pasa por la tolva antirrebote y cae sobre el rotor donde es proyectado radialmente hacia afuera por la aceleración centrífuga y choca con los dientes cuneiformes del rotor que giran a gran velocidad, los cuales realizan la trituración gruesa. La trituración fina se realiza entre el rotor y el tamiz. Esta trituración en dos etapas hace posible la preparación especialmente cuidadosa y rápida de la muestra. Como el material se queda por muy corto tiempo en la cámara de molienda, las propiedades características de la muestra no se modifican. El material triturado se recoge en el recipiente colector que rodea a la cámara de molienda.

En la tabla 3.9 se resumen las principales características del equipo.

Tabla 3.9. Características técnicas del molino RETSCH, modelo ZM 200.

Granulometría de entrada	Hasta 10 mm
Granulometría final	< 40 μm
Velocidad del motor a 50 Hz	6.000 – 18.000 rpm
Velocidad periférica del motor	30,9 – 92,8 m/s
Potencia motriz	Aprox. 1.300 W

3.2.1.2. Cámara de secado al vacío

Se ha utilizado una cámara de secado al vacío vacío BINDER, de la serie VD para el secado y calentamiento tanto de las granzas como de las muestras molidas, ya que permite un secado rápido y homogéneo de éstas y sin condensaciones. La cámara con una potencia de 1.200 W y un vacío final admisible de 0,01 mbar permite calentar las muestras desde 15°C por encima de la temperatura ambiente hasta los 200°C.

Dicha cámara también se ha utilizado para el curado de las planchas de resina pura y de las nuevas dispersiones modificadas con nanotubos de carbono y líquidos iónicos.



Figura 3.27. Cámara de secado BINDER, serie VD.

3.2.1.3. Empastilladora metalográfica

Se obtuvieron tanto discos de PMMA puro como de nuevas dispersiones con distintos contenidos en peso de NT, mediante moldeo por compresión con la ayuda de una empastilladora metalográfica hidráulica de la marca "Hitech Europe" EP 15 (Figura 3.28). Esta técnica de transformación de plásticos consiste en introducir el material en un molde caliente abierto, cerrándolo posteriormente mediante una prensa hidráulica. El polímero, normalmente en forma de polvo, se deposita entre los dos platos calientes de la prensa y se somete a un ciclo de presión y temperatura para conseguir moldearlo con la forma deseada.

Sus características técnicas son:

- Estructura de resina reforzada antichoque y anticorrosión.
- Funcionamiento neumático y programación electrónica.
- Selector subida/bajada.
- Molde intercambiable para probetas de 20, 30, 32, 38, y 40 mm de diámetro.
- Temperatura de trabajo: de 0 ° a 200 °C.
- Presión manual: de 0 a 6 bar, con lectura directa.
- Regulación temporal del calentamiento programable.
- Electroválvula para selector de enfriamiento.
- Carga y descarga de agua.
- Alimentación: 220 V; Potencia: 1200 W.



Figura 3.28. Empastilladora Hitech Europe EP 15.

3.2.1.4. Extrusora

Se utilizó una extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP (figura 3.29), para conseguir una mezcla homogénea y distribuida de un 1% en peso de nanotubos de carbono en la matriz de PMMA. A partir de esta granza (PMMA +1%NT) se prepararon discos del nanocomposite mediante moldeo por compresión e inyección.

La extrusión es un proceso continuo utilizado para obtener una mezcla homogénea de formulaciones poliméricas más o menos complejas con aditivos, cargas, colorantes, etc. Durante el proceso de extrusión, el termoplástico se funde y mezcla con los aditivos, mediante el calor aportado por el sistema de calefacción o atemperado de la máquina y por la fricción entre el material, el tornillo y las paredes del cilindro (plastificación).

Durante el proceso, el material es arrastrado a lo largo del cilindro y debido a la presión, forzado a salir por una boquilla cuya geometría determina la forma final del producto.

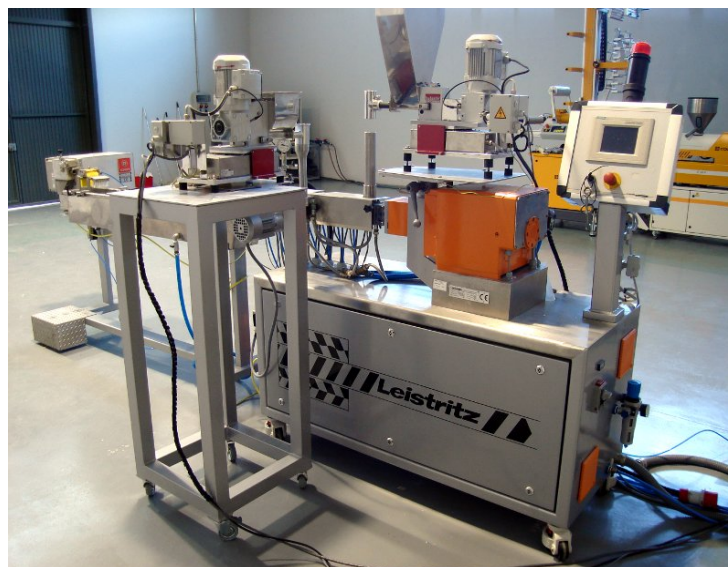


Figura 3.29. Extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP.

De manera general, una extrusora está compuesta por una tolva, un husillo y un sistema atemperador. Mediante la tolva se alimenta la extrusora con el material que se va a transformar. Para facilitar la alimentación del material, suele dotarse de un dispositivo de agitación suplementario o bien de un pequeño tornillo que permite controlar la velocidad de alimentación.

El husillo desempeña multitud de funciones, como cargar, transportar, fundir y homogeneizar el plástico, y por ello es considerado como la pieza clave de la extrusora. En general, dispone de tres zonas diferenciadas que permiten transformar la mayoría de los termoplásticos en condiciones térmica y económicamente satisfactorias. En la zona de alimentación se produce la carga del material todavía sólido y empieza su transporte y fundido. En esta zona, los elementos del tornillo son filetes separados y con una profundidad de canal mayor que en las otras zonas. En la zona de compresión el material fundido es compactado gracias a la profundidad del filete cada vez menor. En la zona de plastificado se compacta y homogeneiza el material y se aplica la presión suficiente para que adopte la forma de la boquilla. Dependiendo del tipo de cabezal o boquilla que se coloque a la salida de la extrusora podemos obtener granza, lámina, tubo, etc.

Para conseguir la fusión total del material dentro de la extrusora, además de la fricción, es necesario un aporte externo de calor mediante un sistema de atemperado. Este sistema se halla dividido en varias zonas, que pueden calentarse o enfriarse de forma independiente. De este modo se puede conseguir la distribución de temperatura deseada dentro del cilindro. El control de las temperaturas se efectúa mediante termopares.

La extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP utilizada es de doble husillo corrotante y dispone de siete zonas distintas de calefacción/refrigeración independientes. En la tabla 3.10 se pueden ver las características técnicas de dicha extrusora.

Se usó el cabezal de granza para obtener tanto la granza del PMMA puro como de la mezcla de éste con NT (PMMA+1%NT).

Tabla 3.10. Características técnicas de la extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP.

Largo del módulo principal	40 D = 712 mm
Número de tornillos	2
Diámetro del tornillo	17,8 mm
Largo del tornillo	712 mm
Sentido de giro del tornillo	Ambos izquierda en dirección desplazamiento
Par de husillo	2 x 35,5 Nm
Temperatura del cilindro	Máximo 400° C

3.2.1.5. Máquina de inyección

Se prepararon probetas en forma de disco y probetas para ensayos mecánicos mediante moldeo por inyección a partir de granzas de PMMA tanto puras como modificadas con NT, obtenidas previamente en la extrusora.

También se prepararon discos y probetas halterio de ULTEM a partir de granza pura. Todas las probetas se prepararon utilizando la máquina de inyección DEU 250H55 mini VP (ver figura 3.30).



Figura 3.30. Máquina de inyección DEU 250 H55 mini VP.

Como se puede ver en el esquema de la figura 3.31, la máquina consta de una unidad de inyección (o de plastificación), compuesta esencialmente de un cilindro rodeado por un sistema de calefacción y en su interior un husillo que tiene dos movimientos: gira sobre sí mismo y además se mueve hacia delante y atrás en la dirección de su eje.

En un extremo del cilindro se encuentra la tolva de alimentación y el panel que permite ajustar y controlar los parámetros del proceso. En el otro extremo se encuentra una boquilla que conecta con la unidad de cierre. La función de esta unidad es fundir el polímero, homogeneizarlo, transportarlo, dosificarlo e inyectarlo en el molde.

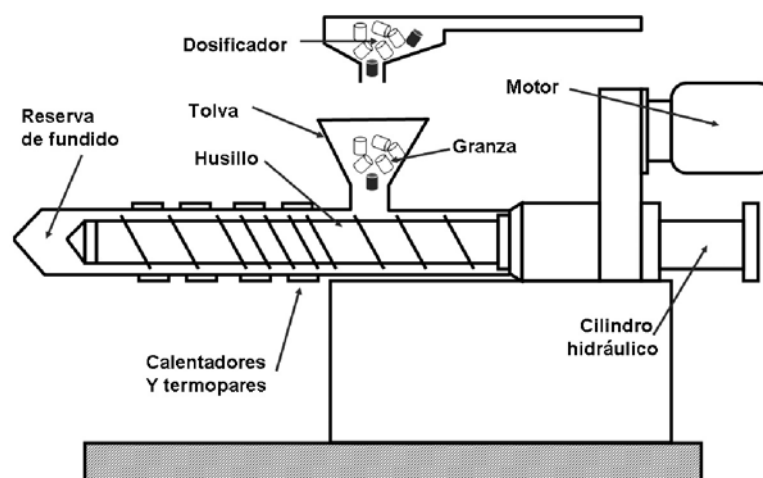


Figura 3.31. Diseño genérico de la unidad de inyección.

En cuanto a la unidad de cierre, el elemento más importante es el molde que se divide en dos partes como mínimo, y que se fijan a las placas de sujeción. Normalmente una parte del molde permanece fija, unida a una placa estática, mientras que la otra se desplaza, unida a una placa móvil. Ésta se mueve sobre unas guías mediante un sistema de accionamiento hidráulico.

Como se puede observar en la figura 3.32, el molde instalado en la máquina permite obtener tres tipos de probetas distintas. En el presente trabajo, como se ha comentado anteriormente, se han obtenido probetas en forma de disco y probetas para ensayos mecánicos.

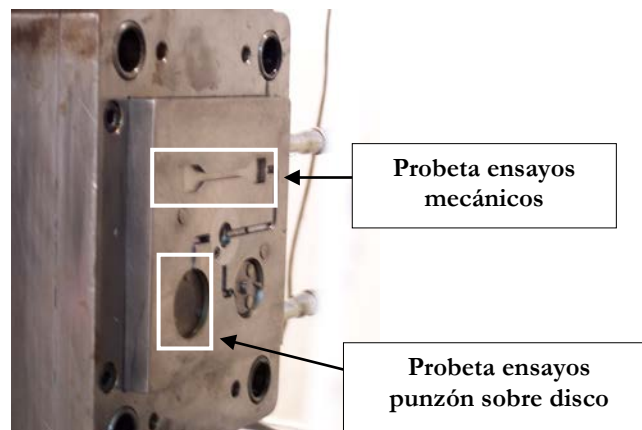


Figura 3.32. Parte fija del molde utilizado.

Además del molde y del sistema de accionamiento, la máquina dispone de un sistema de atemperado que permite mantener constante la temperatura del molde. La función esencial de la unidad de cierre es obtener una pieza con una determinada forma, en las mejores condiciones. Durante la inyección del material dentro del molde se han controlado los parámetros de velocidad de inyección, presión de inyección y tiempo de enfriamiento, los cuales afectan a las propiedades finales de las piezas.

En la tabla 3.11 se recogen las principales características técnicas de la inyectora utilizada.

Tabla 3.11. Características técnicas de la inyectora DEU 250H55 mini VP.

Diámetro nominal del husillo	20 mm
Presión de inyección máxima	210 MPa
Volumen de inyección máximo, material PS	25 cm ³
Relación L/D del husillo	20
Fuerza máxima de cierre	250 kN

3.2.2. Equipos usados para acondicionamiento probetas

3.2.2.1. Pulidora metalográfica

Se empleó una pulidora de la casa BUEHLER modelo Phoenix Beta (figura 3.33) para pulido de las superficies de las probetas de RE hasta conseguir valores de rugosidad superficial (R_a) inferiores a 0,5 micras.

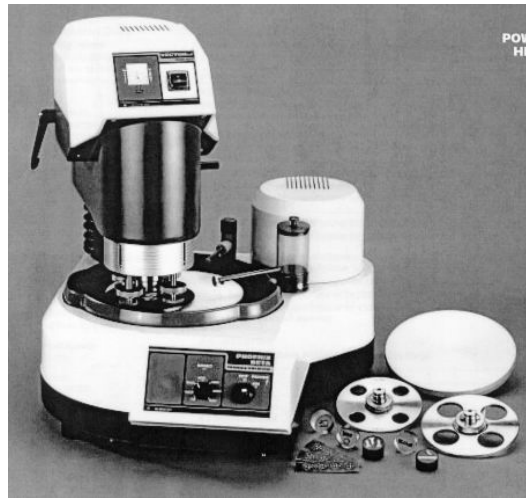


Figura 3.33. Pulidora metalográfica.

3.2.2.2. Rugosímetro

Para medir la rugosidad de las probetas se ha utilizado el rugosímetro mecánico Profiltest SM-7 (figura 3.34). Este equipo permite evaluar y medir la rugosidad según tres normas: DIN, ISO y CNOMO. En el presente trabajo se ha utilizado la norma DIN 4768 [149].

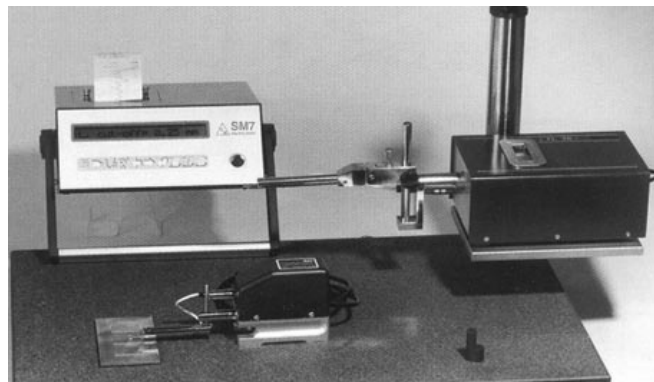


Figura 3.34. Rugosímetro SM-7.

Tanto con la norma DIN como con la ISO se puede seleccionar tanto el recorrido entre puntos de lectura o *cut off* (a elegir entre 0,25; 0,8 y 2,5 mm) como el número de puntos de lectura (entre 2 y 32). El valor de *cut off* se elegirá en función de la rugosidad media esperada en las probetas.

El rugosímetro va equipado con una pantalla digital LCD y un teclado de membrana con autorrepetición que permiten, junto con el menú, la configuración y ejecución de todas las funciones.

3.2.2.3. Cámara climática

En el caso de los polímeros puros y dispersiones de éstos con los aditivos empleados, cuyas propiedades muestran una considerable dependencia con la temperatura y el grado de humedad, fue necesario estabilizar las probetas a 25°C y 50% HR durante 24 horas, en una cámara atmosférica SANYO MTH-2200 previamente a su caracterización y a la realización de los ensayos dinámico-mecánicos y tribológicos, de acuerdo con la norma ISO 291 [150].

3.2.2.4. Cortadora de precisión

El corte de las distintas probetas para su caracterización microscópica y ensayos DMA, se ha realizado con una cortadora de precisión ISOMET 4000 de la casa BUEHLER, con disco de corte de diamante (ver figura 3.35).



Figura 3.35. Cortadora de precisión.

3.2.3. Equipos utilizados en técnicas de caracterización

Se han utilizado numerosos equipos para la caracterización fisicoquímica y estructural de los distintos materiales estudiados en el presente trabajo.

3.2.3.1. Calorímetro diferencial de barrido

Para la determinación de las características térmicas de los líquidos iónicos y de los polímeros, tanto puros como modificados, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-822e de Mettler Toledo (figura 3.36). Las características principales del equipo son:

- Intervalo de temperatura: -150 – 700 °C.
- Exactitud térmica: $\pm 0,2$ °C.
- Reproducibilidad térmica $< 0,1$ °C.
- Velocidad de calentamiento de 0 a 200 °C/min. en incrementos de 0,01 °C.
- Tiempo de respuesta $< 2,3$ s.
- Resolución: 0,04 μ W.
- Temperatura modulada.

- Software STARe.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.
- Controlador de gases de purga.

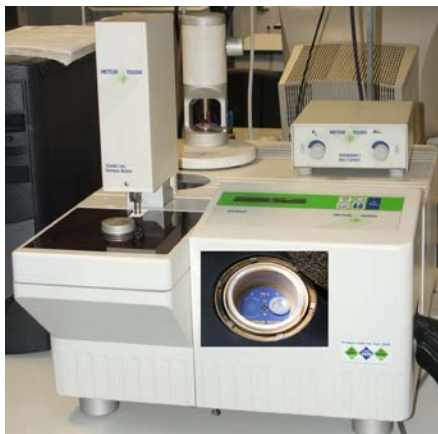


Figura 3.36. Calorímetro con detalle del horno.

3.2.3.2. Termobalanza

El análisis termogravimétrico tanto del líquido iónico como de las muestras de polímero, se realizó en un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (figura 3.37), con las siguientes características:

- Horno horizontal, con un rango de temperatura desde ambiente hasta 1600 °C.
- Exactitud térmica de $\pm 0,5$ °C.
- Reproducibilidad térmica de $\pm 0,3$ °C.
- Carga máxima de 1 g, tras el tarado.
- Registro simultáneo de la señal de flujo de calor.
- Resolución de 0,1 μ g.
- Deriva de la línea de base < 2 μ g.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.

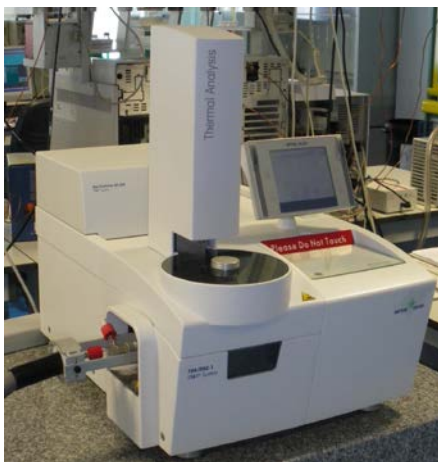


Figura 3.37. Analizador Termogravimétrico.

3.2.3.3. Analizador dinámico-mecánico (DMA)

Se utilizó un analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments (ver figura 3.38), para estudiar el comportamiento viscoelástico de las nuevas dispersiones de resina epoxi. La técnica permite medir las propiedades viscoelásticas empleando pruebas oscilatorias dinámicas. En la tabla 3.12 se muestran sus características técnicas.

Dispone de un diseño de motor y transductor combinados, que incorpora un motor de accionamiento lineal sin contacto para controlar el esfuerzo y medir la deformación con un lector óptico de alta sensibilidad.

El equipo dispone de un horno de bobina de doble filamento con apertura y cierre automáticos y de un accesorio - el dispositivo de enfriamiento con gas (GCA)- que posibilita el funcionamiento en un amplio rango de temperaturas (-150° C hasta los 600° C). El GCA utiliza gas nitrógeno frío generado a partir de un calentamiento controlado del nitrógeno líquido.



Figura 3.38. Analizador dinámico-mecánico.

Tabla 3.12. Características técnicas DMA Q800.

Fuerza Máxima	18 N
Fuerza Mínima	0,0001 N
Resolución de Fuerza	0,00001 N
Resolución de Deformación	1 nanómetro
Rango de Módulo	10^3 a 3×10^{12} Pa
Precisión de Módulo	$\pm 1\%$
Sensibilidad de $\tan \delta$	0,0001
Resolución de $\tan \delta$	0,00001
Rango de Frecuencia	0,01 a 200 Hz
Rango de Deformación Dinámica de la Muestra	$\pm 0,5$ a $10.000 \mu\text{m}$
Rango de Temperatura	- 150 a 600 °C
Ritmo de Calentamiento	0,1 a 20 °C/min
Ritmo de Enfriamiento	0,1 a 10 °C/min
Estabilidad Isotérmica	$\pm 0,1$ °C

3.2.3.4. Durómetro

Los valores de dureza en los polímeros se determinaron utilizando un durómetro digital TH210 para ensayos de dureza Shore D, que cumple con la norma ASTM D2240 [151].

3.2.3.5. Espectrofotómetro infrarrojo

Se ha utilizado el espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magna FT-550 (figura 3.39) para la obtención de los espectros de los líquidos iónicos. Las características de este aparato son:

- Rango de Trabajo: 200 – 6.400 cm^{-1} .
- Detector DTGS-CsI.
- Diámetro de apertura variable.
- Interferómetro de sistema AutoTune (alineación dinámica).
- Purga continua de CO_2 .
- Accesorio interno de reflectancia total atenuada, dotado con cristal de ZnSe, que nos permite obtener espectros de infrarrojo de sólidos y líquidos en un rango de trabajo de 650 – 6.400 cm^{-1} .
- Librería de espectros.
- Celda de gases para análisis de los gases desprendidos en el analizador termogravimétrico



Figura 3.39. Espectrofotómetro infrarrojo.

3.2.3.6. Reómetro

La reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir. Las propiedades mecánicas estudiadas por la reología se pueden medir mediante aparatos que permiten someter al material a diferentes tipos de deformaciones controladas y medir los esfuerzos, o viceversa.

El equipo utilizado para el análisis de la viscosidad de los distintos líquidos iónicos utilizados ha sido el reómetro AR-G2 de TA Instruments (Figura 3.40).



Figura 3.40. Reómetro AR G-2.

Se trata de un sistema de cojinete axial magnético, que permite un control muy preciso de torque, eliminando cualquier perturbación de ruido o señal de vibración causada por turbulencias de aire en los reómetros habituales de cojinetes de aire.

Características y especificaciones:

- Capacidad de realizar experimentos a velocidad controlada y a esfuerzo controlado.
- Capaz de realizar estudios de viscoelasticidad de materiales, comportamiento cinético de reacciones de polimerización y curado.
- Amplio rango de control de fuerza normal: 0,01 - 50 N.
- Rango de par de fuerzas en oscilación: 3×10^{-6} - 200 mN.m.
- Rango de par de fuerzas en cizalla: 10^{-5} - 200 mN.m.
- Resolución del par de fuerzas: 0,1 nN.m.
- Inercia del motor: 18 μ N.m.s.
- Rango de velocidad angular en esfuerzo controlado: 0 - 300 rad/s.
- Rango de velocidad angular en deformación controlada: $1,4 \times 10^{-9}$ - 300 rad/s.
- Rango de frecuencias: $7,5 \times 10^{-7}$ - 628 rad/s.
- Resolución en el desplazamiento: 25 nrad.
- Tiempo necesario para cambio en la velocidad: 7 ms.
- Tiempo necesario para cambio en la deformación: 30 ms.
- Rango de temperatura con plato Peltier: -20 a 200°C.
- Rango de temperaturas con platos calientes: 30 a 400°C.

3.2.3.7. Medidor de pH

Se ha empleado el medidor de pH "CyberScan pH 600", Figura 3.41, para determinar el pH de los líquidos iónicos puros y de las disoluciones de estos en agua al 1 % en peso. El equipo dispone de una avanzada tecnología para permite realizar una comunicación inalámbrica, sin cables. Los datos obtenidos se pueden enviar del medidor al PC con sólo pulsar un botón. Además, una gran pantalla completa con luz de fondo hace muy fácil su manejo en la oscuridad.

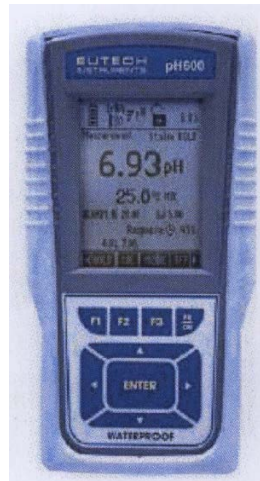


Figura 3.41. Medidor de pH.

3.2.3.8. Medidor de conductividad

Para medir la conductividad de los líquidos iónicos puros y de sus disoluciones en agua, se ha utilizado un medidor CyberScan COND serie 600 (figura 3.42), que permite ver lecturas, selección de células y de los límites de alarma y calibración de todos los datos en una pantalla. El equipo cuenta con tecnología avanzada de comunicaciones inalámbricas, y acepta y detecta automáticamente 2-células y 4 sondas de conductividad, que permite la medición desde agua ultra pura hasta el agua de mar.



Figura 3.42. Medidor de conductividad

3.2.3.9. Microperfilómetro

Para estudiar la topografía y morfología de las huellas tanto de desgaste como de rayado se ha utilizado el perfilómetro óptico de no contacto (Figura 3.43) con el que se obtiene una reproducción tridimensional de la superficie de la probeta.

Las características más destacadas del equipo son las siguientes:

- Marca y modelo: Taylor Hobson Talysurf CLI 500.
- Rango de medida:
 - Eje X=100 mm.
 - Eje Y=100 mm.
 - Eje Z=100 mm.
- Capacidad de carga: 10 Kg.
- Parámetros:
 - Medición de micro-alturas.
 - Tamaño y consistencia del granulado.
 - Áreas y volúmenes.
 - Zonas de contacto.
 - Topografía superficial.
 - Rugosidad 2D estándar.



Figura 3.43. Perfilómetro de no contacto focal.

3.2.3.10. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El empleo del microscopio electrónico de barrido (SEM) HITACHI S-3500N permitió la observación de las huellas y partículas de desgaste producidas en los ensayos de fricción y desgaste. También se ha utilizado para estudiar las huellas de multirayado obtenidas tras los ensayos realizados, tanto en las probetas de polímero puro como de las nuevas dispersiones.

Las micrografías SEM obtenidas proporcionan información de los mecanismos de desgaste que operan en cada caso.



Figura 3.44. Microscopio electrónico de barrido.

El equipo lleva acoplados dos microanalizadores por dispersión de energía de rayos X (EDS):

- Detector de rayos X: Es un detector de Si(Li) de 138 eV de resolución, con ventana ultrafina para detección de elementos desde B hasta U (ver figura 3.45a).
- Detector de rayos X Xflash: Detector de Si, con sistema de enfriamiento Peltier y ventana de Be de 7,5 μm (ver figura 3.45b).



a) Detector de rayos X



b) Detector de rayos X Xflash

Figura 3.45. Microanalizadores acoplados al microscopio electrónico de barrido.

Estos analizadores permiten la realización de mapas elementales, perfiles de distribución y cálculo semicuantitativo de la composición elemental en un punto, en un área o en toda la imagen.

3.2.4. Equipos empleados en técnicas de ensayo

Se han estudiado las propiedades tribológicas de polímeros técnicos en deslizamiento contra metales, tanto en condiciones de desgaste adhesivo como de abrasión.

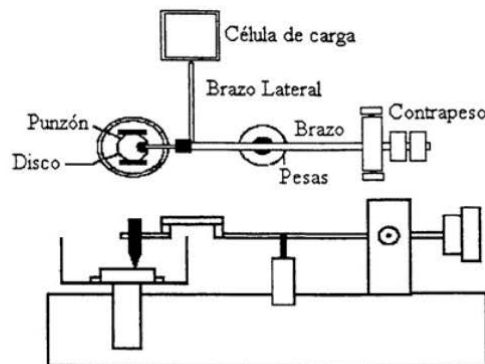
Para ello se han realizado ensayos de fricción y desgaste en dos tribómetros de configuración punzón sobre disco y ensayos de abrasión en condiciones de multirayado en un microrayador.

3.2.4.1. Tribómetro punzón sobre disco Implant Sciences

Se ha utilizado este tribómetro, modelo ISC-200, para la realización de los ensayos de lubricación externa en donde se ha estudiado la eficacia de los líquidos iónicos para reducir la fricción y el desgaste de polímeros termoplásticos tales como PMMA y ULTEM.



a)



b)

Figura 3.46. Tribómetro ISC-200: a) Equipo, b) Esquema de funcionamiento.

Los datos de fricción se registran en tiempo real mediante el programa informático PC-Stripchart instalado en el tribómetro, proporcionando las gráficas de fricción-distancia para cada uno de los ensayos realizados.

3.2.4.2. Tribómetro punzón sobre disco Microtest

Para los estudios tribológicos realizados a los nuevos nanocomposites de resina epoxi se ha utilizado un tribómetro modelo MT/30/SCM/T (figura 3.47), fabricado por Microtest, de acuerdo con la norma ASTM G99 [152].

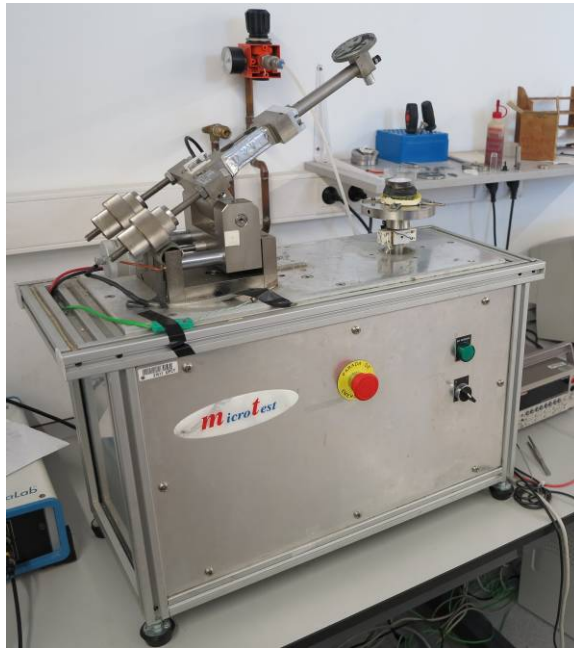


Figura 3.47. Tribómetro Microtest MT/30/SCM/T.

Los datos de los ensayos de fricción y desgaste se registran en tiempo real mediante el programa informático MT4001 acoplado al tribómetro. Este programa permite exportar los resultados a ficheros Excel y ASCII.

En estos ensayos de fricción y desgaste se utilizó la configuración de contacto punzón sobre disco, tal y como se muestra en el esquema de la figura 3.48.

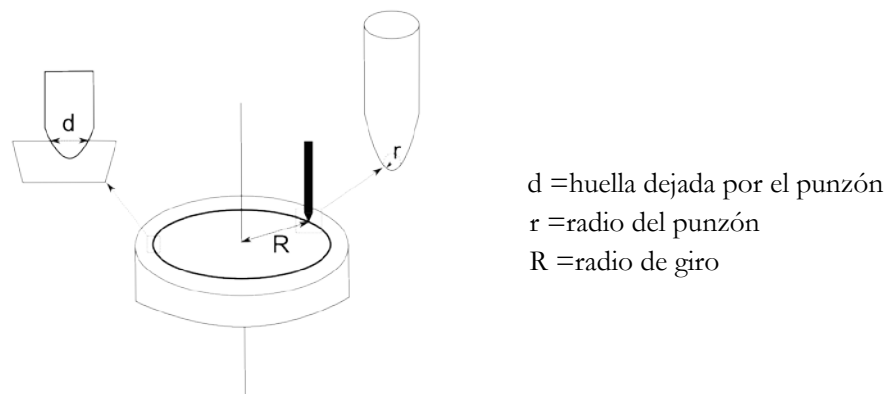


Figura 3.48. Detalle de la configuración de contacto y del punzón de acero.

3.2.4.3. Equipo de ensayos de rayado

Los ensayos se realizaron empleando el microrayador MTR 3/50-50INI (Figura 3.49) de Microtest, que permite la realización de ensayos de rayado controlando los siguientes parámetros: velocidad de rayado, longitud de rayado, número de rayados consecutivos y carga aplicada, así como el modo de aplicación de ésta (carga normal constante o carga normal aplicada de forma progresiva).



Figura 3.49. Equipo rayador Microtest.

En la tabla 3.13 se recogen las especificaciones técnicas del microrayador.

Tabla 3.13. Características técnicas del microrayador CSM.

Rango de carga	0,05 a 30 N
Resolución de carga	0,3 mN
Longitud máxima de rayado	120 mm
Velocidad de rayado	0,4 a 600 mm/min
Máxima profundidad	1 mm
Resolución de profundidad	0,3 nm

El indentador empleado fue del tipo Rockwell de diamante con forma cónica, diámetro de 200 μm y ángulo de cono de 120° (figura 3.50).

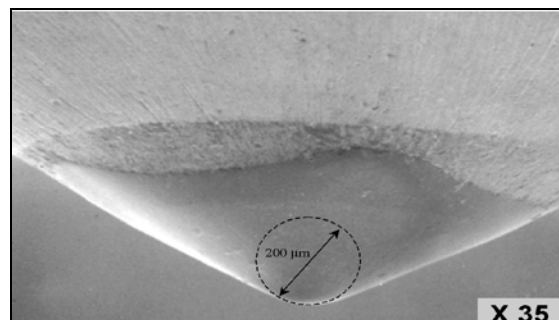


Figura 3.50. Micrografía del indentador de diamante utilizado.

3.3. Procedimiento experimental

El proceso experimental seguido se puede ver resumido en el diagrama de la figura 3.51.

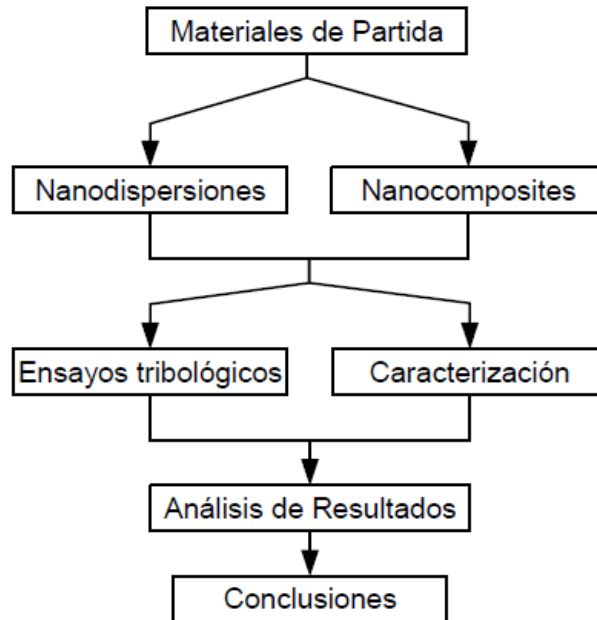


Figura 3.51. Procedimiento experimental seguido en la realización del trabajo.

3.3.1. Obtención de probetas

3.3.1.1. Probetas de resina epoxi

Se elaboraron láminas de resina pura y de cuatro tipos de nanocomposites:

- Con nanotubos puros (NT). Los nanotubos en forma de polvo no necesitan proceso adicional previo a la mezcla mecánica con el polímero.
- Con líquido iónico (LI08).
- Con nanotubos de carbono puros (NT) y líquido iónico (LI08).
- Con nanotubos modificados con el líquido iónico LI08 (NTm).

3.3.1.1.1. Preparación de NT modificados con LI (NTm)

Estos nanotubos modificados se obtienen a partir del procedimiento descrito por Fukushima [153]. En un vaso de precipitados de 50 ml se mezclan, mecánicamente durante 5 minutos, los NT con el LI (LI08) en una proporción 1:200 en peso.

A continuación, la mezcla se homogeneiza con la ayuda de un dispersador IKA T25 Digital Ultra-Turrax a 10600 rpm durante 15 minutos y posteriormente se somete a ultrasonidos,

utilizando la máquina LABSONIC® M de Sartorius de alta potencia con la aguja. La máquina se ajusta con los siguientes parámetros: ciclo 1, amplitud 100 %, con cuidado de que la aguja no toque el cristal del vaso, durante 1 hora.

Una vez transcurrido ese tiempo, se vierte la mezcla realizada -la que en el capítulo de discusión de resultados denominamos dispersión de NT+L108 - en tubos de ensayo de polipropileno y se somete a centrifugación a 4200 rpm durante 10 minutos. Los tubos de ensayos con el líquido de mezcla deben estar dispuestos de manera que esté todo en equilibrio de masas.

A continuación se extrae el sobrenadante transparente (con una alta concentración en líquido iónico), con ayuda de una pipeta para su posterior reutilización.

Se añade acetonitrilo a la fase rica en nanotubos que queda en los tubos de ensayo para "lavar" el excedente de líquido iónico y se agita y centrifuga la mezcla. El sobrenadante se retira con pipetas "Pasteur" a un matraz donde posteriormente se extraerá el líquido iónico para su reutilización. Esta operación se repite cuatro o cinco veces para eliminar el exceso de líquido iónico.

Posteriormente, con acetonitrilo, se recoge el contenido de los tubos de ensayos (una especie de polvo húmedo apelmazado) y se vierte a un vaso de precipitados pequeño. Se extrae el acetonitrilo que sobrenada con una pipeta y se deja secar.

Finalmente se mete en la estufa a unos 70 °C durante 24 horas, para que se evaporen los restos de acetonitrilo.

3.3.1.1.2. Preparación de probetas de RE pura y de nuevas dispersiones de RE+NT, RE+NTm, RE+LI y RE+NT+LI

Se han obtenido láminas de geometría rectangular según las recomendaciones de la norma UNE-EN ISO 3673-2 [154] de las que se extrajeron muestras para su caracterización y probetas para ensayos tribológicos.

Tanto en la preparación de la resina pura como de los nuevos nanocomposites, se ha seguido un procedimiento estructurado en tres etapas:

1. Preparación del molde.
2. Mezcla.
3. Curado.

Preparación del molde

Para la preparación del molde se emplearon dos placas de acero inoxidable AISI 316L pulido, de 3 mm de espesor y dimensiones 210 x 160 mm, tres listones de madera de 3 mm de espesor, plastilina y mordazas para la sujeción del conjunto (ver figura 3.52).



Figura 3.52. Materiales utilizados en la obtención de la lámina de resina.

Para impedir la adherencia de la resina a las placas y listones así como para facilitar el desmoldeo, los elementos se recubren con una fina capa de cera desmoldeante. El proceso requiere de unas cinco aplicaciones y limpieza posterior para asegurar que la lámina de resina producida tenga un acabado superficial de alta calidad. Aplicado el desmoldeante sobre las placas y listones y colocados éstos sobre una de las placas, se procede a sellar la zona de contacto con plastilina para enfrenar a continuación la segunda placa.

Preparado el conjunto con las mordazas (figura 3.53), se coloca en posición vertical antes de proceder al vertido de la mezcla de resina para su curado.

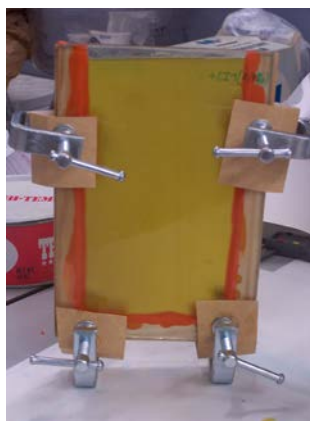


Figura 3.53. Molde preparado para el curado de la resina.

Mezcla

En este trabajo se han preparado probetas de resina pura (RE) y de nuevos nanocomposites de matriz epoxi modificada por adición de un 0,5% en peso de nanotubos de carbono de

pared simple (NT), un 1,5% del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio (LI), un 0,5% de nanotubos previamente modificados por tratamiento con el líquido iónico (NTm), o un 0,5% de NT y un 1,5% de LI, para obtener (RE+0,5% NT), (RE+0,5% NTm), (RE+1,5% LI) y (RE+0,5% NT+1,5% LI), respectivamente (tabla 3.14).

Tabla 3.14. Dispersiones de RE preparadas.

Materiales
RE
RE + 0,5% NT
RE + 0,5% NTm
RE + 1,5% LI
RE + 0,5% NT+1,5% LI

Se prepararon láminas de geometría rectangular según norma. Para la preparación de la resina pura, una vez realizada la mezcla del prepolímero con el endurecedor (28% en peso) se sometió a ultrasonidos (LABSONIC® M de Sartorius) durante 10 minutos al 30% de amplitud en baño de agua a 20°C para evitar el curado prematuro de la resina

En los nanocomposites, los aditivos, en las proporciones correspondientes, se mezclaron mecánicamente con el endurecedor con la ayuda del dispersador IKA T25 Digital Ultra-Turrax a 10600 rpm durante 15 minutos y posteriormente se sometieron a ultrasonidos durante 20 minutos al 30% de amplitud. Las dispersiones resultantes se añadieron al prepolímero para someter las mezclas a ultrasonidos en las mismas condiciones que en la muestra de resina pura.

Preparadas las mezclas y para eliminar las burbujas de aire, se vertieron las mismas sobre filtros de 190 micras que alimentan los moldes previamente preparados. Una vez se llena el conjunto, se introduce en la estufa para su curado.

Curado

El curado de las mezclas se realizó a 70° C durante 2 horas y el post-curado a 130° C durante 3 horas en estufa de vacío, con un vacío medio.

3.3.1.2. Preparación de probetas de PMMA

Como se comentó anteriormente, en el presente trabajo se han utilizado dos calidades de PMMA. Uno en forma de polvo para empastillado metalográfico suministrado por Buehler, Ltd, y otro de la marca comercial Plexiglas® suministrado en forma de granza por la compañía Evonik Industries.

Como se recoge en la tabla 3.15, se han preparado una gran variedad de muestras (discos y probetas de tracción a partir de distintos estados iniciales del material y distintos procesos de fabricación).

Tabla 3.15. Muestras de PMMA preparadas.

Calidad	Probetas preparadas		Estado inicial	Proceso fabricación	
Buehler	Discos	PMMA	Polvo	Compresión	
		PMMA+1%NT	Polvo + NT		
		Probetas Tracción	PMMA	Granzas extruidas	Inyección
			PMMA+1%NT		
	PMMA				
		PMMA+1%NT			
Plexiglas	Discos	PMMA	Granza	Compresión	
		PMMA	Granza molida		
		PMMA	Granzas de PMMA y PMMA+1%NT extruidas y molidas		
		PMMA+0,1%NT			
		PMMA+0,25%NT			
		PMMA+0,5%NT			
		PMMA+1%NT			
	Discos bicapa	PMMA+1%NT			
	Discos	PMMA	Granza	Inyección	
	Probetas Tracción	PMMA	Granza		

3.3.1.2.1. Probetas de PMMA (Buehler)

De la calidad Buehler se prepararon discos de PMMA puro y de la dispersión PMMA+1%NT a partir de polvo y mediante compresión. Además, se obtuvieron tanto discos como probetas de tracción de PMMA puro y de la dispersión PMMA +1%NT a partir de granza previamente extruida e inyectada.

Preparación de discos por compresión

Los discos obtenidos por compresión, tanto del polímero puro como del nanocomposite, cuya geometría se muestra en la figura 3.54, se han obtenido con la ayuda de la prensa hidráulica descrita en el apartado 3.2.1.3.

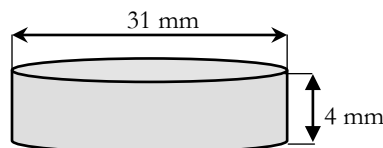


Figura 3.54. Dimensiones de los discos obtenidos por compresión.

El proceso de obtención consiste en una etapa de mezcla mecánica del aditivo con la matriz para su posterior moldeo. En este caso no es necesaria la etapa previa de molienda del polímero puro, ya que el PMMA de Buehler viene en estado de polvo.

Mezcla mecánica matriz-aditivo

En un vaso de precipitados se hace la mezcla del PMMA puro con un 1% en peso de

NT, removiendo los dos componentes sólidos con ayuda de una espátula hasta que el color sea homogéneo y no existan grumos de nanotubos, asegurando una buena dispersión.

Moldeo

Para obtener los discos de PMMA puro y de las dispersiones con un 1% en peso de NT, se colocan aproximadamente unos 4 gramos del polímero molido (puro o mezclado) en la empastilladora metalográfica, aplicando las condiciones recogidas en la tabla 3.16.

Tabla 3.16. Condiciones para la obtención de discos comprimidos de Buehler.

Material	T cal. (°C)	P (bar)	t cal. (min)	t enf. (min)
PMMA	175	4	20	30
PMMA+1%NT	175	4	25	30

Preparación de probetas por inyección

Se prepararon probetas inyectadas de PMMA puro y modificadas con un 1% en peso de NT a partir de polvo de PMMA puro calentado a 90 °C durante 16 horas. Realizada la mezcla en la proporción adecuada de NT para el nanocomposite, tanto las muestras puras como modificadas se procesaron en la extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP, utilizando una relación L/D de 40 y las condiciones de extrusión recogidas en la tabla 3.17.

Tabla 3.17. Condiciones de extrusión PMMA Buehler.

Velocidad de los husillos (rpm)	200
Temperatura boquilla (°C)	250
Índice de carga (%)	60- 65

Obtenidas las muestras de granza pura y modificada con NT, tanto las probetas en forma de disco (figura 3.55) como las probetas para ensayos mecánicos (figura 3.56), se obtuvieron mediante moldeo por inyección, utilizando la máquina y el molde descritos en el apartado 3.2.1.5 y fijando los parámetros de inyección recogidos en la tabla 3.18.

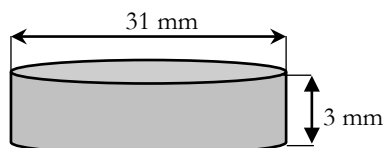


Figura 3.55 Probetas en forma de disco.

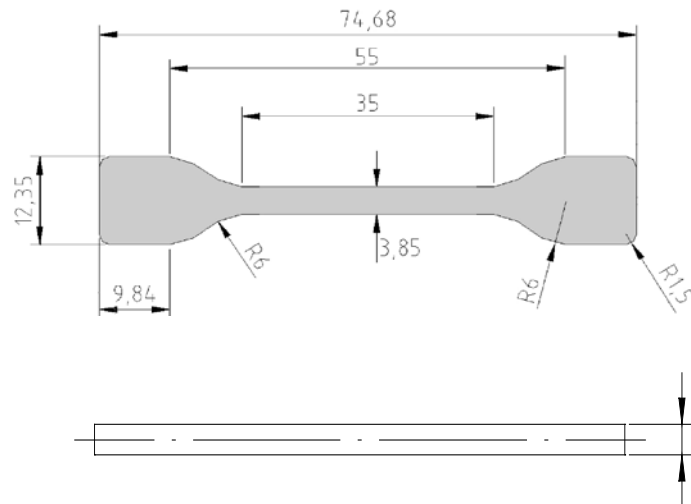


Figura 3.56 Probetas para ensayos mecánicos.

Tabla 3.18. Condiciones de inyección PMMA Buehler.

Temperaturas de Inyección (° C)	240 230 230 210
Presión de Inyección (Bar)	100
Presión mantenimiento (Bar)	60
Contrapresión (Bar)	40
Velocidad de inyección (mm/s)	50
Temperatura del molde (° C)	70
Tiempo de enfriamiento (s)	20

3.3.1.2.2. Probetas de PMMA (Plexiglas)

Se prepararon discos de PMMA puro a partir de granza y granza previamente molida mediante moldeo por compresión. También se obtuvieron probetas con forma de disco y probetas para ensayos mecánicos a partir de granza de PMMA puro mediante inyección.

Los nanocomposites con distintos contenidos en peso de NT preparados con esta calidad (muestras homogéneas y bicapa) se obtuvieron en forma de disco, mediante moldeo por compresión, a partir de granzas de PMMA y PMMA+1% NT previamente extruidas y molidas.

Preparación de discos por compresión

a) A partir de granza pura

Se han obtenido discos de PMMA puro a partir de unos 4 gramos de granza (sin moler y molida) utilizando las siguientes condiciones:

Tabla 3.19. Condiciones para la obtención de discos comprimidos de PMMA puro a partir de granza.

T cal. (°C)	P (Bar)	t. cal. (min)	t. enf. (min)
190	4	30	30

Como se puede comprobar, en la preparación de estos discos se eleva la temperatura y el tiempo de calentamiento, en relación a los discos preparados de Buehler, para conseguir la fusión total de la granza.

b) A partir de granzas de PMMA puro y PMMA+1%NT previamente extruidas y molidas

b.1) Muestras homogéneas

También se han preparado discos de PMMA puro y de nuevas dispersiones con diferentes contenidos en peso de NT en PMMA, a partir de granzas (de PMMA puro y de la dispersión de PMMA+1%NT), previamente extruidas y molidas (tabla 3.20).

Tabla 3.20. Nanocomposites obtenidos mediante compresión a partir de granzas previamente extruidas y molidas.

Materiales	PMMA (g)	PMMA+1%NT (g)
PMMA	4	0
PMMA+0,1%NT	3,6	0,4
PMMA+0,25%NT	3	1
PMMA+0,5%NT	2	2
PMMA+1%NT	0	4

Para su obtención se siguieron 2 etapas:

- 1.- Molienda de las granzas de PMMA puro y PMMA+1% NT.
- 2.- Moldeo.

Molienda de las granzas extruidas

Tanto las granzas de PMMA puro como las modificadas con un 1%NT obtenidas en la extrusora se molieron en un molino ultracentrífugo a 18000 rpm, utilizando el tamiz de 3 mm. La operación no requiere de nieve carbónica, aunque la granza se debe introducir lentamente (unas 10 granzas por segundo) para evitar que se funda y apelmace parando el molino.

Moldeo

Para obtener tanto los discos de PMMA puro como los de la dispersión PMMA+1%NT se colocaron aproximadamente unos 4 gramos de granza molida en cada caso. Para la preparación del resto de discos se utilizaron las cantidades reflejadas en la tabla 3.20. En cada caso, añadidas las cantidades oportunas, se removió cada una de las mezclas con la ayuda de

una varilla hasta conseguir un material homogéneo. Todas las muestras se prepararon en idénticas condiciones (tabla 3.19).

b.2) Muestras bicapa

Además de las muestras anteriores se prepararon muestras bicapa con las mismas condiciones anteriores, solo que depositando en el fondo del molde de la prensa 2 gramos de PMMA puro molido y encima 2 gramos de la dispersión PMMA+1% NT previamente extruido y molido.

De cada uno de los materiales se obtuvieron tres probetas, con la geometría de la figura 3.54, y con la ayuda de la empastilladora descrita en el apartado 3.2.1.3.

Preparación de probetas por inyección

Se prepararon solo probetas inyectadas de PMMA puro, en forma de disco (figura 3.55) y probetas para ensayos mecánicos (figura 3.56), a partir de granza calentada a 90 °C durante 16 horas, mediante moldeo por inyección, utilizando la máquina y el molde descritos anteriormente y fijando los mismos parámetros de inyección utilizados para el PMMA de Buehler (Tabla 3.18).

3.3.1.3. Preparación de probetas de ULTEM

Se prepararon discos (figura 3.55) y probetas de tracción (figura 3.56) a partir de granza previamente calentada a 150 °C durante 6 horas y fijando como parámetros de inyección los recogidos en la tabla 3.21.

Tabla 3.21. Condiciones de inyección muestras ULTEM.

Temperaturas de Inyección (° C)	360 355 355 200
Presión de Inyección (Bar)	130
Presión mantenimiento (Bar)	110
Velocidad de inyección (mm/s)	50
Temperatura del molde (° C)	140
Tiempo de enfriamiento (s)	30

3.3.2. Técnicas de caracterización

En este apartado se describen las técnicas utilizadas en el presente trabajo para la caracterización tanto de los líquidos iónicos como de los polímeros puros y de las nuevas dispersiones de líquidos iónicos y nanotubos de carbono en RE y PMMA.

La caracterización fisicoquímica se realizó mediante las principales técnicas de análisis térmico: calorimetría de barrido diferencial (DSC), termogravimetría (TGA) y análisis dinámico-mecánico (DMA). Además, se han determinado los valores de dureza de los polímeros puros

y de las dispersiones preparadas, y se han obtenido los espectros de infrarrojo (IR) y los valores de viscosidad, pH y conductividad tanto de los líquidos iónicos puros como de las disoluciones preparadas.

La caracterización estructural se ha realizado mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM). Por último, se han utilizado las técnicas de Microperfilometría y SEM para evaluar los mecanismos de desgaste que operan en cada caso en los ensayos tribológicos realizados.

3.3.2.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Fundamento de la técnica

La técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) mide la diferencia entre el flujo de calor de una muestra en relación con un crisol vacío de referencia sometido al mismo programa de temperatura. Ésta es una característica fundamental, ya que perturbaciones en la temperatura o en la atmósfera, afectan a los dos sistemas por igual y, por tanto, son compensadas al medir la diferencia entre las dos señales individuales.

Se trata de una técnica en la cual la velocidad del flujo de calor de la muestra es monitorizada frente a la temperatura o el tiempo, según un programa al que se somete la misma en una atmósfera específica y controlada.

Esta técnica permite realizar ensayos en modo isotérmico, esto es, midiendo el flujo de calor en función del tiempo a una temperatura constante, o en modo dinámico, donde se mide el flujo de calor en función de la temperatura. Ambos modos de ensayo se pueden realizar en atmósfera controlada, lo cual permite estudiar procesos de oxidación o degradación térmica.

En la figura 3.57 se muestran las transiciones más comunes que se pueden estudiar en polímeros termoplásticos semicristalinos.

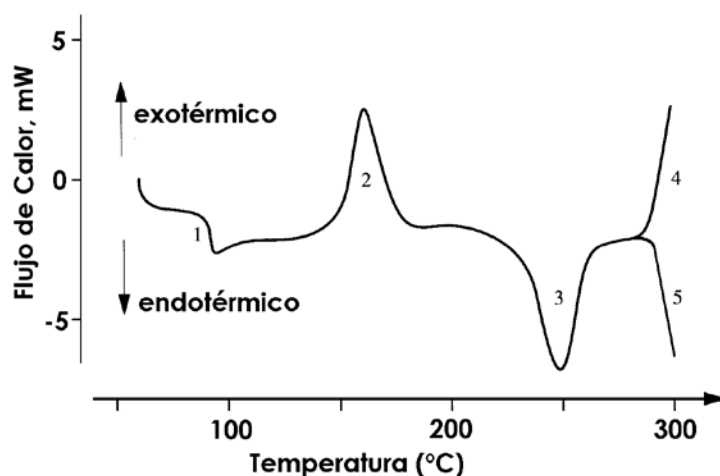


Figura 3.57. Transiciones en polímeros termoplásticos semicristalinos.

Entre los efectos térmicos que se pueden estudiar en estos polímeros mediante la técnica de DSC cabe citar la fusión (3), cristalización (2), temperatura de transición vítrea (1), reacción de oxidación (4) y degradación térmica (5) del material.

Los procesos de fusión/cristalización dan información cualitativa sobre la temperatura del pico de fusión y cuantitativa sobre la cristalinidad del polímero (área del pico). La fusión se manifiesta en un pico endotérmico con subida más o menos gradual y regular según la naturaleza e historia térmica de la muestra, y bajada brusca hasta recobrar la línea base, que si se mantiene tras la fusión, puede decirse que el material es estable para ser procesado por fusión. En caso contrario es indicio de descomposición.

En el caso de los polímeros termoplásticos amorfos, la T_g es la transición principal que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base. Por otra parte, en los cristalinos la T_g es más difícil de observar debido a la baja proporción de parte amorfa en el polímero.

Método utilizado en la experimentación

Se empleó un equipo DSC Mettler Toledo DSC-822e (Apartado 3.2.3.1), acoplado a una unidad de control de enfriamiento, bajo la modalidad de corrección por sustracción de línea base antes de cada ensayo, empleando crisoles vacíos. Los ensayos se realizaron con muestras de unos 10 mg en atmósfera inerte (N_2 de alta pureza) con un flujo de 50 ml/min y una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$. El calibrado del equipo se realizó con indio ($T_f = 429,75^\circ K$, $\Delta H_f = 3.267$ kJ/mol) a las mismas velocidades de barrido empleadas en las evaluaciones.

La reproducibilidad de los comportamientos observados fue establecida realizando los ensayos por triplicado y empleando siempre una muestra para cada ensayo.

De los correspondientes termogramas se obtuvieron los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas usando el software del equipo. Las temperaturas de transición vítrea se determinaron en el punto medio del salto registrado por el DSC en la señal de la potencia en función de la temperatura, durante la transición.

3.3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Fundamento de la técnica

El análisis por TGA representa una forma fácil y rápida de analizar la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada como medida de las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión o reblandecimiento del polímero.

Con esta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante, o bien variando el

tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina, respectivamente, dinámico e isotérmico.

Método utilizado en la experimentación

Los termogramas se registraron con una termobalanza TGA/DSC 1 HT de Mettler-Toledo (Apartado 3.2.3.2), acoplada a un sistema de control por microprocesador y a una estación de procesamiento de datos. Se operó en régimen dinámico a 10°C/min, con muestras de unos 10 miligramos bajo atmósfera de nitrógeno (50 ml/min) y en el rango de temperatura ambiente hasta 800 °C

Cada una de las muestras se ensayaron por triplicado y del análisis de las curvas se obtuvo información de la temperatura de comienzo y final de la descomposición, la pérdida de peso total y la temperatura a la que se produce el 50 % de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado (T_d).

3.3.2.3 Análisis dinámico-mecánico (DMA)

Fundamento de la técnica

En el análisis dinámico-mecánico, se aplica al material un esfuerzo (σ) sinusoidal mientras se varía la temperatura según un programa preestablecido. La deformación resultante (ϵ) también es sinusoidal y de la misma frecuencia, pero con una demora en la fase, que se expresa como ángulo de fase, δ .

En los materiales poliméricos la respuesta a la deformación ante un esfuerzo aplicado es intermedia entre la de un sólido elástico ($\delta=0$) y la de un fluido viscoso ($\delta = \pi/2$). A este comportamiento se le denomina “viscoelástico”, siendo las propiedades mecánicas dependientes del tiempo o frecuencia de análisis, así como de la temperatura.

Entre los modos posibles de deformación en DMA se encuentra el de viga empotrada simple (single cantilever) (figura 3.58). En este modo de deformación, la muestra se sujeta en un empotramiento fijo de un extremo de la mordaza y en el empotramiento oscilante que se mueve con una frecuencia definida aplicando a la probeta una deformación.

Mediante DMA se mide el módulo del material, que es la relación entre el esfuerzo y la deformación, en función de la temperatura hasta temperaturas ligeramente por debajo de la temperatura de fusión o reblandecimiento.

Para un material viscoelástico, el módulo es una cantidad compleja: $E^* = E' + i E''$ donde la componente real E' es el denominado módulo de almacenamiento (o componente en fase), que es una medida de la energía mecánica que el material almacena como consecuencia de la deformación, de forma reversible y recuperable y la imaginaria E'' es el llamado módulo de

pérdida (o componente fuera de fase), que se relaciona con la energía mecánica que, en forma de calor, el material disipa irreversiblemente por la fricción intermolecular de las cadenas durante la deformación.

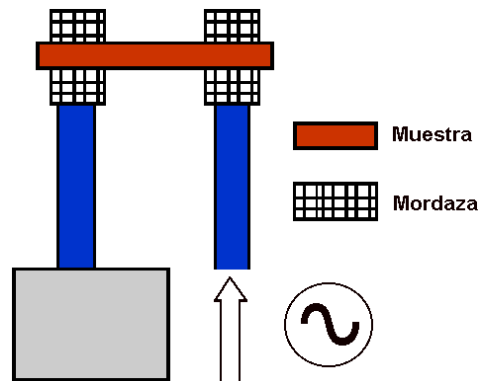


Figura 3.58. Modo de deformación en viga empotrada simple.

La relación E''/E' es igual a la tangente del ángulo de fase ($\tan \delta$) conocida como tangente de pérdida o factor de disipación, que alcanza un pico a la temperatura de transición vítrea (T_g).

Además de la temperatura de transición vítrea, el DMA suministra información cuantitativa de la variación que experimenta el módulo durante las transiciones termodinámicas o relajaciones del material, pudiéndose detectar la transición α , asociada a segmentos de la cadena principal, y otras transiciones (β , γ , etc.), correspondientes a movimientos moleculares locales.

Los valores de temperatura a los que aparecen estas transiciones usualmente difieren de los determinados con calorimetría de barrido diferencial (DSC), debido a la naturaleza de la respuesta viscoelástica de la muestra frente al modo de sollicitación y a las distintas constantes de tiempo de cada sistema particular (muestra-celda) para seguir el programa de calentamiento impuesto.

Método utilizado en la experimentación

Los ensayos se realizaron en el analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments descrito en el apartado 3.2.3.3, en el modo de deformación de viga empotrada simple. Para cada muestra de RE (pura o modificada) se realizaron tres ensayos en las mismas condiciones, seleccionándose como representativo el más parecido a los valores promedio de ellos.

En la tabla 3.22 se recogen los ensayos realizados para las distintas muestras de geometría rectangular estudiadas.

Tabla 3.22. Ensayos DMA realizados. Condiciones: Frecuencia= 1 Hz; velocidad de calentamiento= 3°C/min.

Muestras	Dimensiones muestras (mm)	Rango de temperaturas (°C)
RE RE+0,5%NT RE+0,5%NTm RE+1,5%LI RE+0,5%NT+1,5%LI	17 x 11 x 3,5	25 a 120

3.3.2.4 Ensayos de dureza

La dureza superficial de un material se define como la resistencia que ofrece a ser rayado o penetrado por otro.

Los ensayos normalizados de dureza para polímeros son ensayos de penetración. Las deformaciones (profundidades de penetración) se determinan después de la aplicación de un peso durante un tiempo preestablecido.

Los métodos existentes para determinar esta propiedad se diferencian básicamente en la forma del penetrador y las condiciones de aplicación de la carga. La elección del método a aplicar depende de distintos factores relacionados con la geometría y la naturaleza del material.

La viscoelasticidad de los polímeros, introduce dificultades en la interpretación de los datos de dureza pues, además de la temperatura, los resultados dependen del tiempo de aplicación de la carga y de la rapidez a la hora de medir la huella dejada por el penetrador.

Método utilizado en la experimentación

Para la determinación de las durezas en los polímeros estudiados se utilizó un durómetro digital TH210 (Apartado 3.2.3.4) para ensayos de dureza Shore D, que cumple con la norma ASTM D2240 [151].

El durómetro consta de un pie de apoyo, un penetrador, un dispositivo indicador y un muelle calibrado. En la parte superior lleva alojada una masa que aplica la presión suficiente sobre la probeta para que el penetrador actúe de forma correcta.

Para la realización del ensayo se coloca la probeta sobre una superficie rígida, horizontal y plana, se mantiene el durómetro en posición vertical, se aproxima la probeta al penetrador de forma rápida, sin golpearla, y se aplica la presión suficiente para conseguir un contacto firme entre el penetrador y la probeta, tomándose como valor de dureza la que se lee del dispositivo después de 15 ± 1 segundos de aplicar la fuerza.

En todos los casos las probetas de caras planas y paralelas se ensayaron a temperatura ambiente. Se realizaron cinco mediciones en posiciones diferentes de la probeta, a una distancia mínima entre sí de 6 mm y se determinó el valor medio.

3.3.2.5 Espectroscopia infrarroja (IR)

Fundamento de la técnica

Constituye una técnica espectroscópica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja. Aunque ésta comprende longitudes de onda (λ) entre el visible y el microondas, la región de infrarrojo medio entre $4.000\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ es la más empleada desde un punto de vista práctico. Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR que puede asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación. La detección de los grupos funcionales presentes es la principal aplicación de la técnica.

Método utilizado en la experimentación

Se ha utilizado un espectrómetro FT-IR Nicolet Magna FT-550 (Apartado 3.2.3.5) para la obtención de los espectros de los líquidos iónicos puros y de las disoluciones preparadas con los líquidos iónicos próticos (DAd y MSu) al 1% en peso en agua.

3.3.2.6. Microperfilometría

Fundamento de la técnica

Se trata de un instrumento de medición de la topografía superficial. Esto significa que el indicador mide la altitud de tan sólo un punto en un momento, y la probeta en estudio se mueve en una bandeja móvil con el fin de explorar la zona de medición completa.

Normalmente, el sistema está concebido para la medición sin contacto con una lente óptica focal con un único punto del sensor. También puede ser equipado con un indicador de láser de triangulación. Incluso permite ser equipado con un indicador de diamante inductivo.

A través del software asociado Talymap, se pueden realizar operaciones sobre la imagen generada por Talysurf (perfilómetro de no contacto), como realizar un corte transversal y estudiar una superficie equidistante, medir la anchura de una huella de desgaste, medir el área de hueco y de pico en una sección de esta huella, seleccionar una zona de la huella y determinar su volumen de hueco y pico.

Método utilizado en la experimentación

En el presente estudio se utilizó el microperfilómetro descrito en el apartado 3.2.3.9 para obtener las topografías de las huellas de desgaste y de rayado, poder medir las anchuras de la huellas de desgaste, analizar y validar los valores de profundidad residual obtenidos en el microrayador y unificar las huellas tanto de desgaste como de rayado obtenidas en los distintos materiales sobre un mismo plano.

3.3.2.7. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Fundamento de la técnica

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los materiales poliméricos comprende una serie de aplicaciones que difieren en su estructura y micromorfología. En cada caso la estrategia de la exploración es distinta dependiendo de la naturaleza de cada material y de las posibilidades que se tienen para la preparación de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido es uno de los mejores métodos adaptados al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico, que utiliza fotones del espectro visible, la imagen obtenida por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo.

La resolución espacial de una observación por SEM viene dada por el área de la muestra reflectante, y depende del grado de interacción de la radiación con la muestra. Esta interacción genera electrones reflejados (secundarios o elásticos) que son atraídos por un detector para dar las imágenes topográficas.

La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. El hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo.

En el SEM el metalizado de las muestras poliméricas es indispensable y su función, además de hacer conductora la superficie, es eliminar la electricidad estática, minimizar el daño por radiación y aumentar la reflectividad electrónica.

Método utilizado en la experimentación

En el presente estudio se utilizó el microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N descrito en el apartado 3.2.3.10, para observar las huellas de desgaste y de rayado tanto en las probetas de polímero puro como de las nuevas dispersiones, después de realizados los correspondientes ensayos tribológicos.

Estas muestras se recubrieron con una delgada capa de oro en presencia de una atmósfera

ionizante de argón utilizando el equipo SC7640 Sputter Coated de Polaron Division, que permite controlar el espesor de dicha capa.

3.3.3. Ensayos tribológicos

Se han realizado ensayos de fricción y desgaste en dos tribómetros de configuración punzón sobre disco (IMPLANT SCIENCES CORPORATION, modelo ISC-200 PC y MICROTTEST MODELO MT/30SCM/T) y ensayos de abrasión en condiciones de multirayado en el microrayador descrito en el apartado 3.2.4.3.

3.3.3.1. Ensayos tribológicos punzón sobre disco

Los ensayos de fricción y desgaste se han llevado a cabo con los tribómetros descritos en los apartados 3.2.4.1 y 3.2.4.2, de configuración punzón sobre disco, enfrentando siempre el par polímero / acero, para ensayos en seco, o utilizando distintos lubricantes externos (LI puro, agua y agua +1 %LI) en dichos contactos (ver figura 3.59).

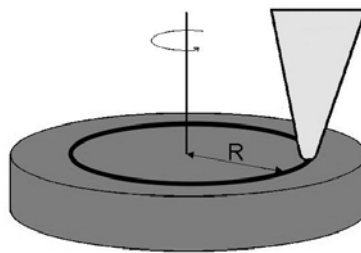


Figura 3.59. Diagrama del ensayo punzón sobre disco.

3.3.3.1.1. Determinación de los coeficientes de fricción

Los datos de fricción se registran en tiempo real mediante los programas informáticos que acompañan a los tribómetros, proporcionando las gráficas de fricción-distancia para cada uno de los ensayos realizados.

En el capítulo IV “Discusión de resultados”, se muestran tablas con los valores medios del coeficiente de fricción y, donde corresponda, las desviaciones estándar entre paréntesis, para cada grupo de ensayos realizados.

3.3.3.1.2. Determinación del volumen de desgaste

Los ensayos en los que se adoptó esta configuración de contacto, no mostraron desgaste del punzón de acero mientras que sí se desgastó el disco de polímero.

Para calcular el volumen de desgaste producido en el disco (figura 3.60), se ha utilizado el microperfilómetro descrito en el apartado 3.2.3.9, que reporta los resultados que se muestran

en la figura 3.61. El volumen de desgaste se calcula mediante la diferencia entre el volumen del hueco y del pico.

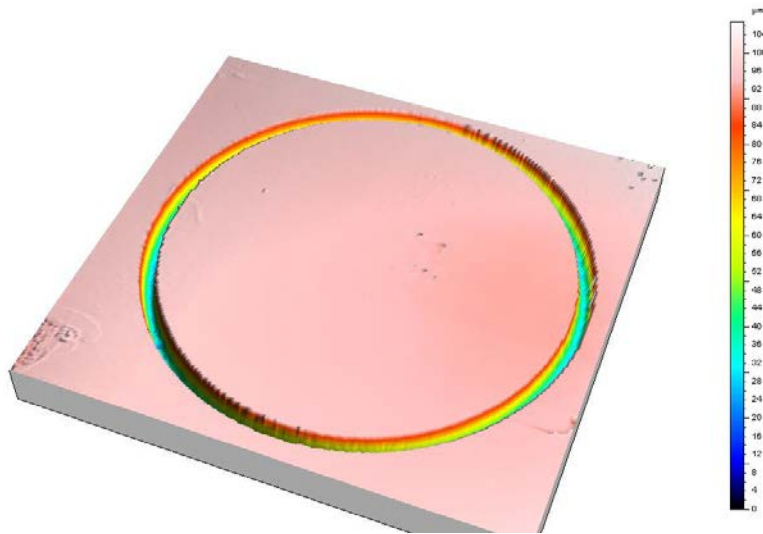


Figura 3.60. Imagen 3D de una huella de desgaste.

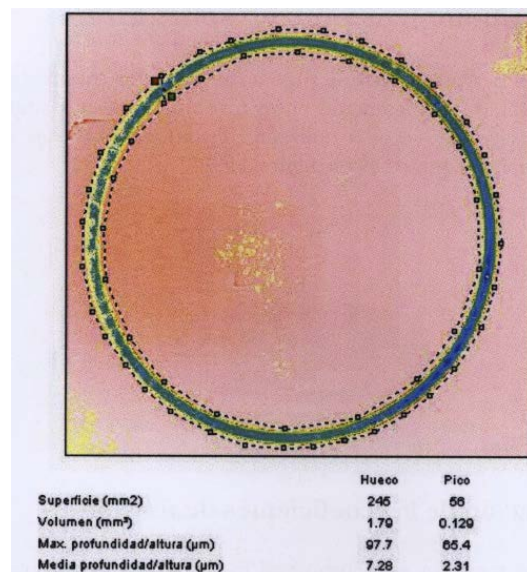


Figura 3.61. Cálculo del volumen de desgaste.

Conocido el valor del volumen de desgaste W producido durante el ensayo, se divide por el producto de la carga aplicada y la distancia del ensayo para obtener el factor de desgaste k (mm³/Nm) y así poder comparar los resultados de los distintos ensayos realizados.

Los valores medios de la tasa de desgaste así como, donde corresponde, su desviación estándar entre paréntesis, se recogen en las tablas de resultados.

3.3.3.2. Ensayos de rayado

Los ensayos de rayado sobre materiales poliméricos han cobrado importancia en los últimos años, como una técnica de gran utilidad para evaluar la resistencia a la abrasión. Estos tipos de ensayos suelen aplicarse en aquellos materiales donde las propiedades superficiales resultan esenciales en sus aplicaciones.

Estos ensayos se han llevado a cabo en un microrayador MTR de Microtest (apartado 3.2.4.3). El microrayador efectúa los ensayos de rayado de la forma que se ilustró en la figura 1.10 del apartado 1.4.3.

En un ensayo convencional es posible modificar las siguientes variables: número de rayados, longitud de rayado, velocidad de rayado y carga aplicada constante o progresiva. Se denominan ensayos de multirayado aquellos en los que se realizan varios rayados sobre la misma huella. Los ensayos de tipo progresivo son aquellos en los que se incrementa la carga aplicada conforme avanza el indentador a lo largo del material.

Una vez finalizado el ensayo, el procesado de los datos proporciona la siguiente información: profundidad de penetración, profundidad residual y recuperación. Estas variables se definen como:

- **Profundidad de Penetración (P_d):** Es la profundidad a la que penetra el indentador cuando aplica la carga programada, teniendo como referencia la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- **Profundidad Residual (R_h):** Es la profundidad que queda después de realizado un rayado teniendo como referencia inicial la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- **Porcentaje de recuperación ($\%R$):** Es el porcentaje de recuperación calculado en función de los valores de profundidad de penetración y residual.

$$\%R = \frac{P_d - R_h}{P_d} \times 100 \quad [3.7]$$

- **Coefficiente de fricción (μ):** Permite evaluar como evoluciona el coeficiente de fricción con los sucesivos rayados para cada material estudiado.

En el presente trabajo solo se realizaron ensayos de rayado múltiple a carga constante. En cada ensayo, el indentador realiza un total de quince pasadas sobre el material aplicando una carga constante. La secuencia de rayado se realiza de la siguiente forma:

1. Obtención de la topografía superficial que va a ser rayada, para ello la muestra se desliza contra el indentador con una fuerza de 0,1 N para la obtención de la altura inicial de referencia.

2. El material desliza hasta el punto inicial y el indentador comienza a penetrar en el material con la fuerza inicial programada, manteniéndose esta constante hasta llegar al final de la distancia programada.
3. El indentador retira la carga, la platina vuelve a su posición inicial y tras un tiempo programado (30 segundos) aplica la precarga inicial y vuelve a desplazarse para que el indentador realice una medida de la profundidad residual, que es la que queda después de la recuperación viscoelástica del material.

Método utilizado en la experimentación

Para la realización de estos ensayos, los materiales no necesitan de preparación previa, si bien las superficies a rayar deben presentar la mayor planitud posible y disponer de cierta área de ensayo.

Se han realizado ensayos sobre discos obtenidos por compresión o inyección (figura 3.62) y sobre probetas de tracción inyectadas. En el caso de las probetas de tracción, se realizaron los rayados en dos direcciones bien diferenciadas (figura 3.63). Así, se realizaron ensayos en la parte central del cuerpo de la muestra, en la dirección del flujo de material fundido durante la inyección (ensayos longitudinales), y sobre las cabezas de las probetas de tracción en sentido perpendicular al flujo de inyección (ensayos transversales).

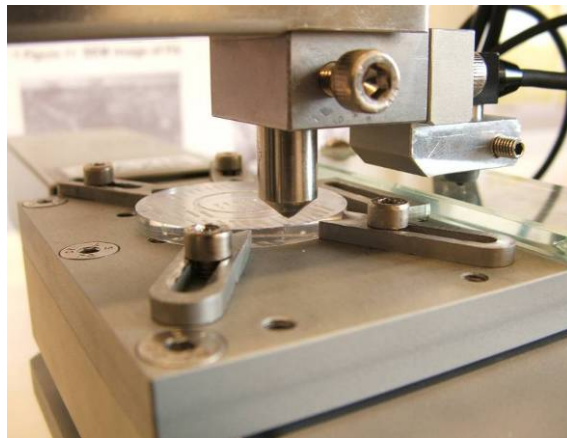


Figura 3.62. Detalle de la fijación de la probeta.

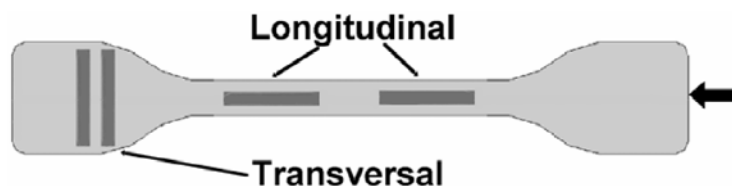


Figura 3.63. Esquema de la probeta de tracción con indicación de las direcciones de rayado.

Se realizaron un total de tres ensayos en las mismas condiciones:

- *Precarga de palpación*: 0,1 N
- *Desplazamiento para perfil previo (mm)*: 5 mm.
- *Velocidad para perfil inicial (mm/min)*: 5 mm/min
- *Fuerza "scratch" (N)*: 5 N.
- *Velocidad de penetración (N/min)*: 50 N/min
- *Longitud de rayado (mm)*: 5 mm.
- *Velocidad de desplazamiento (mm/min)*: 5 mm/min
- *Tiempo de recuperación*: 30 s.
- *Precarga residual (N)*: 0,1 N.
- *Desplazamiento perfil residual (mm)*: 5 mm.
- *Velocidad perfil residual (mm/min)*: 5 mm/min
- *Repeticiones de rayado*: 15

En los ensayos se determinan cuatro parámetros: profundidad de penetración (Pd), profundidad residual (Rh), porcentaje de recuperación (%R) del polímero y el coeficiente de fricción (μ), tomándose como valores representativos los resultados más próximos a la media de cada uno de ellos.

3.3.3.3. Ensayos tribológicos en resina epoxi (RE)

Se han realizado dos tipos de ensayos tribológicos para las muestras de RE pura y modificada con los aditivos empleados (NT, NTm, LI ó NT+LI). Los ensayos punzón sobre disco se realizaron en el tribómetro Microtest modelo MT/30SCM/T (Apartado 3.2.4.2) y los ensayos de rayado en la máquina Microtest Scratch Tester, modelo MTR 3/50-50/Ni, descrita en el apartado 3.2.4.3.

Para cada estudio tribológico se realizaron al menos tres ensayos para cada una de las condiciones ensayadas. Antes de la realización de los ensayos, las muestras fueron estabilizadas a 25° C y 50% HR durante 24 horas.

3.3.3.3.1. Ensayos tribológicos punzón sobre disco

Los ensayos punzón sobre disco se han realizado a temperatura ambiente de 23 ± 2 °C. Se ha estudiado la influencia que los aditivos (NT, NTm y LI) tienen en el coeficiente de fricción y en el factor de desgaste.

En la realización de estos ensayos se han utilizado probetas cuadradas (31 mm de lado x 3,5 mm de altura y con rugosidad media $R_a < 0,5 \mu\text{m}$) contra punzones de acero inoxidable AISI 316 L de 0,8 mm de radio esférico.

Los ensayos se realizaron bajo una carga normal de 8,5 N (presión de contacto: 0,10 GPa), con una velocidad lineal de 0,10 m/s, para una distancia de deslizamiento de 500 m y con un radio de giro de 9 mm.

Las huellas de desgaste se midieron con un perfilómetro óptico de no contacto Taylor Hobson Talysurf CLI 500 (Apartado 3.2.3.9).

3.3.3.3.2. Ensayos de rayado

Para las muestras de RE pura o modificada con los distintos aditivos se realizaron tres ensayos de multirayado en las mismas condiciones. En cada caso, se realizaron 15 microrayados en una longitud de 5 mm, aplicando una velocidad de 5 mm/min bajo una carga normal de ensayo de 5N.

3.3.3.4. Ensayos tribológicos en termoplásticos (PMMA y ULTEM)

En los polímeros termoplásticos estudiados también se han realizado dos tipos de ensayos tribológicos. Los ensayos de fricción y desgaste con lubricación externa bajo la configuración punzón sobre disco se realizaron en el tribómetro Implant Sciences Corporation, modelo ISC-200 PC (Apartado 3.2.4.1) y los ensayos de rayado en el microrayador Microtest Scratch Tester, modelo MTR 3/50-50/NI, descrito en el apartado 3.2.4.3.

3.3.3.4.1. Ensayos tribológicos punzón sobre disco con lubricación

Se ha estudiado el comportamiento tribológico del PMMA de la calidad Plexiglas frente a punzones de acero inoxidable AISI 316L utilizando como lubricantes del contacto distintos líquidos iónicos.

Estos líquidos iónicos seleccionados para el estudio ya han sido utilizados como lubricantes en trabajos previos desarrollados por el grupo de investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la UPCT. En concreto, el líquido iónico L102 se utilizó para lubricar el contacto PS/AISI316L y el LP106 en los contactos PA6/AISI 316L y PC/AISI 316L. Los otros dos líquidos iónicos prácticos seleccionados (DAd y MSu), bien en estado puro o disueltos en agua al 1 % en peso, se han mostrado eficaces para reducir la fricción y desgaste del contacto AISI 316L/zafiro.

Los ensayos se realizaron bajo la configuración punzón sobre disco, enfrentando discos de PMMA (Plexiglas) obtenidos por inyección contra punzones de AISI 316L de 0,8 mm de radio esférico, en el tribómetro Implant Sciences, modelo ISC-200 PC. Los ensayos se realizaron bajo una carga normal de 0,98 N, con una velocidad lineal de 0,10 mis, para una distancia de deslizamiento de 500 m y con un radio de giro de 9 mm.

A partir de los resultados de fricción obtenidos en este estudio preliminar (con PMMA), se decidió completar dicho estudio de lubricación externa con un termoplástico de alta prestaciones (ULTEM) frente a punzones de AISI 316L en las mismas condiciones de ensayo antes señaladas y utilizando como lubricantes del contacto el MSu puro y disuelto en agua al

1% en peso. Para comprobar la eficacia de ambos lubricantes, se realizaron ensayos en seco y utilizando agua como lubricante de los contactos.

3.3.3.4.2. Ensayos de rayado

Como ya se comentó en el apartado 3.3.1.2 (ver tabla 3.15), en el presente trabajo se han preparado distintas probetas en forma de disco y probetas de tracción de dos calidades de PMMA.

Esta variedad de probetas ha permitido estudiar la influencia de factores tales como el proceso de fabricación, la calidad y el estado inicial del material, la dirección del flujo de inyección y la concentración del aditivo, sobre la resistencia a la abrasión del PMMA.

De ULTEM sólo se prepararon discos y probetas de tracción a partir de granza pura mediante moldeo por inyección.

Los ensayos de rayado se efectuaron sobre superficies planas tanto de los discos (comprimidos e inyectados) como de las probetas de tracción inyectadas. En las probetas de tracción, los rayados se realizaron en las direcciones descritas en el Apartado 3.3.3.2 (ver figura 3.63).

Se realizaron al menos tres ensayos de multirayado para cada una de las probetas preparadas y en las mismas condiciones: 15 microrayados en una longitud de 5 mm, aplicando una velocidad de 5 mm/min y bajo una carga normal de ensayo de 5 N.

IV. Discusión de resultados

IV. Discusión de resultados

Esta discusión de resultados se ha dividido en dos apartados, en función del polímero base: termoestable (resina epoxi) o termoplásticos (polimetilmetacrilato y polieterimida).

En el caso de la resina epoxi, se ha realizado la caracterización del material base puro y se ha estudiado el efecto de los aditivos líquido iónico y nanotubos de carbono de pared simple sobre sus propiedades térmicas y mecánicas.

Caracterizadas las muestras, a continuación se discutirá la influencia de estos aditivos sobre el comportamiento tribológico de los nuevos nanocomposites de matriz epoxi, en condiciones tanto de desgaste adhesivo (mediante ensayos de fricción y desgaste) como abrasivo (mediante ensayos de multirayado).

En cuanto a los polímeros termoplásticos estudiados (PMMA y ULTEM), se ha realizado la caracterización de los polímeros puros y de los nuevos nanocomposites preparados con distintos métodos, sobre sus propiedades térmicas y valores de dureza.

Con probetas de estos polímeros puros, obtenidas mediante moldeo por inyección, se han realizado ensayos de lubricación externa, bajo la configuración punzón sobre disco, para comprobar la eficacia de distintos líquidos iónicos (derivados de imidazolio y nuevos líquidos iónicos próticos) para reducir la fricción y el desgaste de estos polímeros.

Se discutirán los resultados de los ensayos de multirayado realizados a una gran variedad de muestras de PMMA puro y modificadas con nanotubos de carbono obtenidas por distintos métodos, y se ha evaluado la influencia de factores tales como el proceso de fabricación, calidad, estado inicial del material, concentración del aditivo y dirección del flujo de inyección, sobre la resistencia a la abrasión de nanocomposites de PMMA reforzados con nanofases de carbono.

En el caso de la resina de polieterimida (ULTEM) se discutirá la resistencia a la abrasión de los discos de polímero puro preparados mediante inyección y se comparará con los resultados correspondientes a PMMA. Por último, se discutirá la influencia de la dirección del flujo de inyección sobre la resistencia al rayado en probetas de tracción obtenidas mediante moldeo por inyección.

4.1. Resina epoxi

En este apartado se realiza la caracterización de los nanotubos de carbono modificados con líquido iónico (NTm) y de las dispersiones de resina pura (RE) y modificadas con los distintos aditivos utilizados (RE+0,5%NT; RE+0,5%NTm; RE+1,5%LI y RE+0,5%NT+1,5%LI).

Para las nuevas dispersiones, se analiza el efecto de los distintos aditivos sobre sus propiedades térmicas y dinámico-mecánicas. Por último, se discuten las propiedades tribológicas de los materiales estudiados.

4.1.1. Caracterización de NT modificados con LI (NTm)

Se realizó la caracterización térmica mediante DSC y TGA de los nanotubos modificados con líquido iónico preparados según se describe en el apartado 3.3.1.1.1. Como se puede comprobar en las figuras 4.1 y 4.2, mientras que los resultados de DSC son muy similares para ambos tipos de nanotubos, en los resultados del análisis termogravimétrico (figura 4.2) sí se observan cambios sustanciales entre los NT puros y modificados (NTm).

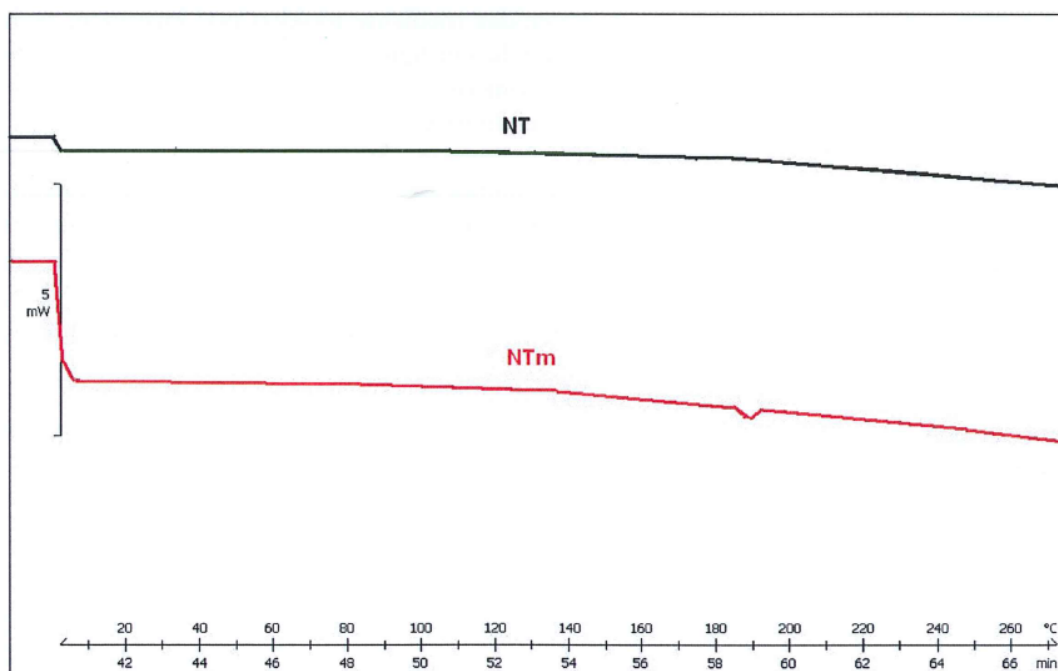


Figura 4.1. DSC dispersión de nanotubos puros (NT) y modificados con LI (NTm).

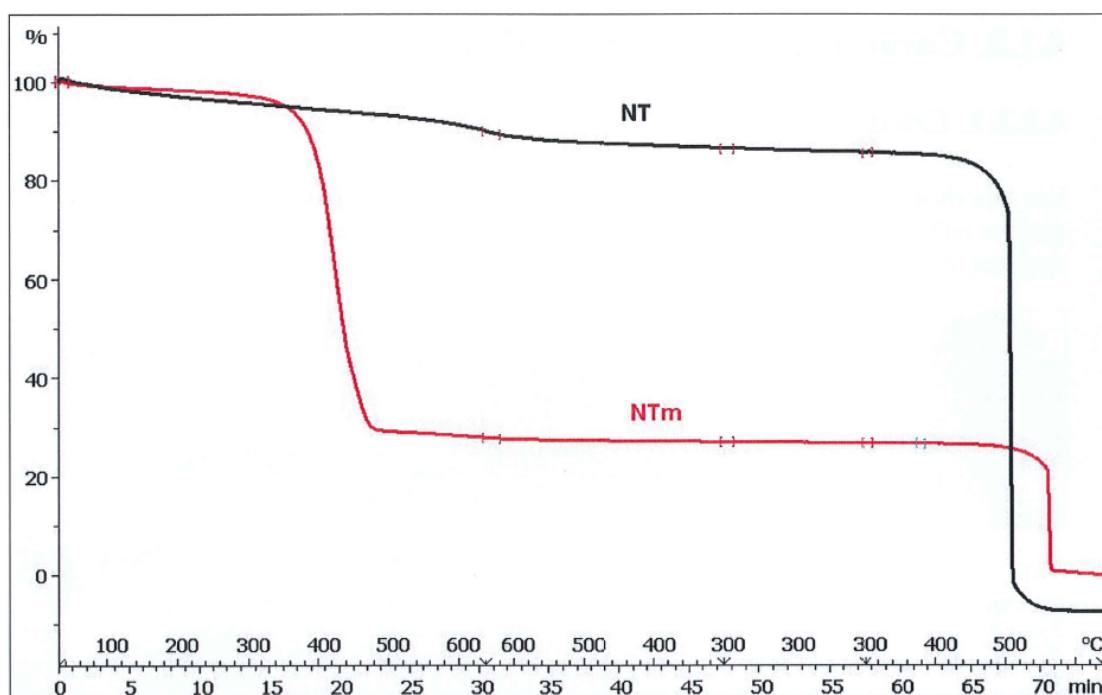


Figura 4.2. Termogramas obtenidos mediante TGA de nanotubos puros (NT) y modificados con LI (NTm).

En las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la figura 4.3, correspondientes a los NT de partida y modificados con el líquido iónico L108 (NTm), se puede comprobar cómo, aunque muestran una morfología similar, en los NTm se aprecia un cierto desenmarañamiento de los haces de los nanotubos por efecto del líquido iónico.

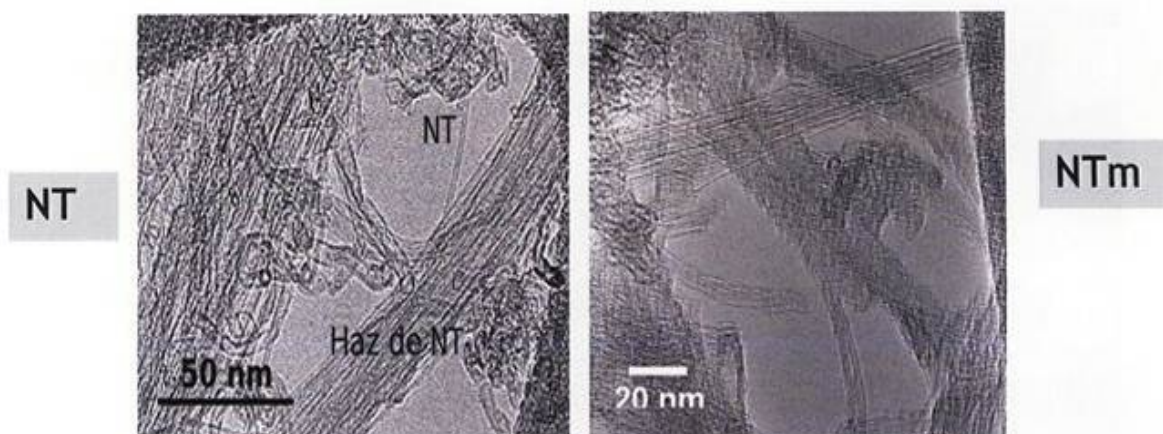


Figura 4.3. Micrografías TEM de NT puros y modificados con LI (NTm)

4.1.2. Caracterización nuevas dispersiones en resina epoxi

4.1.2.1 Criofractura

Las superficies de criofractura de las muestras de RE pura y modificada con los distintos aditivos utilizados (RE+NT; RE+NTm; RE+LI y RT+NT+LI), presentan modos de fractura similares, como se puede comprobar en la figura 4.4, manteniéndose en todos los casos la fractura típicamente frágil de la resina epoxi original.

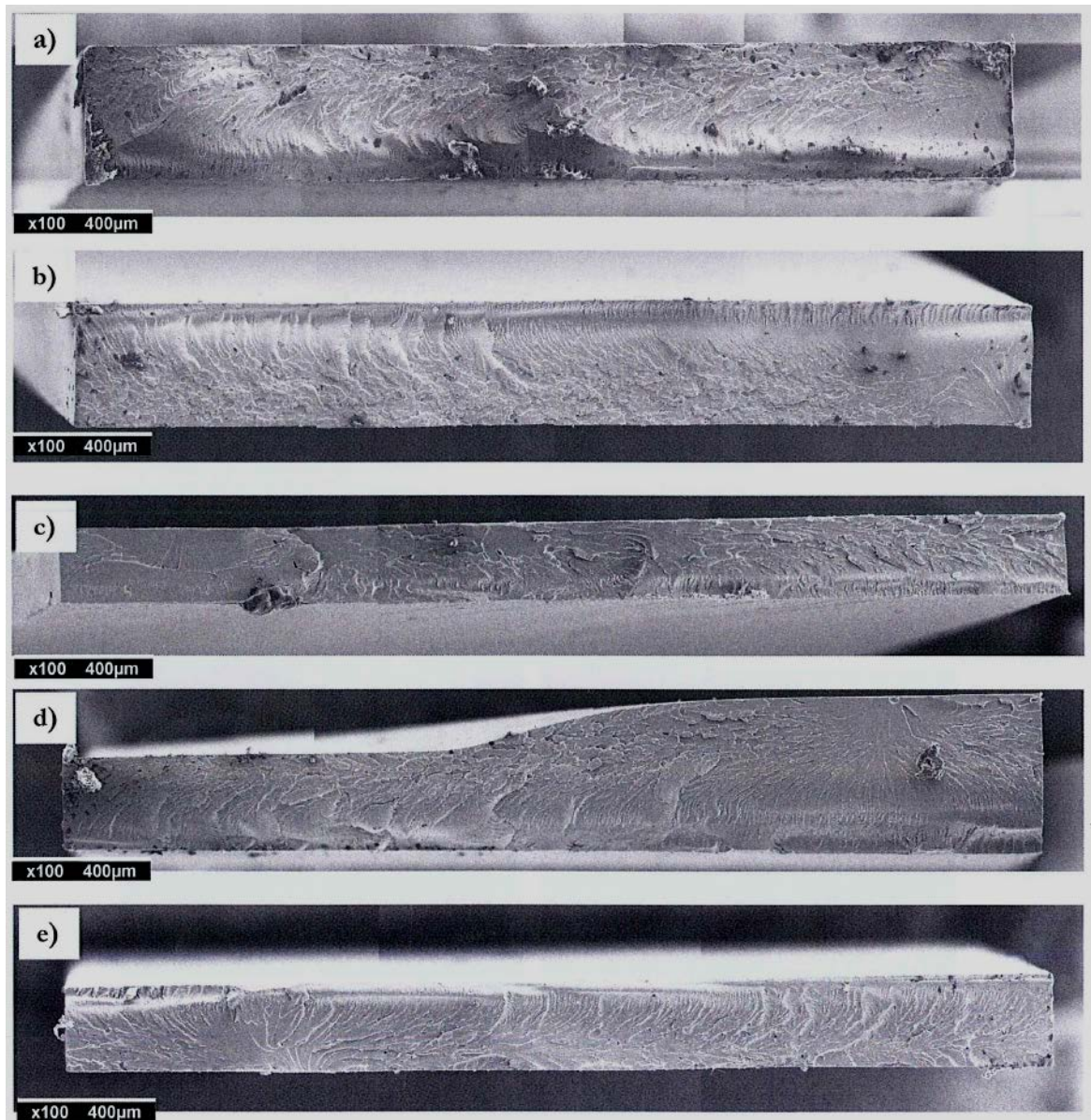


Figura 4.4. Modos de fractura: a) RE; b) RE+ NT; c) RE+ NTm; d) RE+ LI; e) RE+ NT+LI

4.1.2.2 Dureza

En la tabla 4.1, se muestran los valores de dureza correspondientes a las muestras de RE pura y modificadas con los distintos aditivos (obtenidas según se describe en el apartado 3.3.1.1.2). Como se puede observar, mientras que el valor de dureza de la dispersión que sólo contiene NT es prácticamente igual al de la RE, en las dispersiones en las que se ha empleado el LI, bien para modificar los NT o como aditivo, los valores de dureza son ligeramente superiores a los de la resina pura, observándose la mayor diferencia en el material modificado con ambos aditivos (RE+0,5%NT+1,5%LI).

Sin embargo, esta diferencia es muy poco significativa, ya que prácticamente entra dentro del error experimental. Por tanto, puede afirmarse que los nanocomposites mantienen la dureza de la resina epoxi.

Tabla 4.1. Valores de dureza de las muestras estudiadas.

Material	Dureza (Shore D)
RE	82,64 (0,18)
RE+0,5%NT	82,24 (0,83)
RE+0,5%NT _m	83,64 (0,36)
RE+1,5%LI	83,80 (0,50)
RE+0,5%NT+1,5%LI	83,98 (0,36)

4.1.2.3 Propiedades térmicas de las nuevas dispersiones

El estudio del efecto de los aditivos empleados (NT, NT_m, LI o ambos NT+LI) en las propiedades térmicas de la resina se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA).

Como se puede comprobar en la tabla 4.2, las temperaturas de transición vítrea (T_g) de las nuevas dispersiones son inferiores a la de la resina pura, siendo la dispersión RE+1,5%LI la que presenta una reducción más significativa con respecto a la resina pura, lo que confirma el efecto plastificante que ejerce el líquido iónico sobre la resina, descrito previamente por el grupo de investigación de Ciencia de Materiales de la UPCT [13].

En el caso de la dispersión RE+0,5%NT+1,5%LI, la T_g prácticamente coincide con la de la resina pura, por lo que en este nanocomposite el efecto combinado de ambos aditivos mantiene la movilidad de las cadenas. Esto puede deberse a que las moléculas de líquido iónico queden adsorbidas sobre la superficie de los nanotubos de carbono, impidiendo así que actúe como plastificante. En este sentido, sería necesario investigar el efecto de cada uno de los aditivos sobre el curado o entrecruzamiento de las cadenas del polímero.

Tabla 4.2. Temperaturas de transición vítrea de las nuevas dispersiones (determinadas mediante DSC).

Material	T _g (°C)
RE	96,10 (0,9)
RE+0,5%NT	92,37 (0,2)
RE+0,5%NTm	89,92 (0,8)
RE+1,5%LI	89,25 (0,5)
RE+0,5%NT+1,5%LI	93,54 (0,7)

En cuanto a las temperaturas de degradación (Td) (calculadas como aquellas a las que se produce la mitad de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado) que se muestran en la tabla 4.3, se puede comprobar cómo solo disminuye ligeramente en la dispersión que contiene NT sin modificar. En el resto de los materiales se produce un incremento, siendo la dispersión RE+0,5%NT+1,5%LI donde el efecto combinado de ambos aditivos produce el máximo incremento ($\approx 20^{\circ}\text{C}$) de la Td con respecto al valor de la RE.

Tabla 4.3. Temperaturas de descomposición de las nuevas dispersiones (determinadas mediante TGA).

Material	T _d (°C)
RE	368,72 (0,3)
RE+0,5%NT	366,56 (0,7)
RE+0,5%NTm	368,91 (1,0)
RE+1,5%LI	371,58 (1,2)
RE+0,5%NT+1,5%LI	388,63 (1,6)

En la figura 4.5, se puede observar cómo mientras que en las dispersiones que sólo contienen un aditivo apenas se observan diferencias significativas en sus termogramas con respecto al de la RE pura, en el caso de la dispersión (RE+0,5%NT+1,5%LI) su termograma se desplaza hacia temperaturas superiores. Por tanto, la adición conjunta de nanotubos de carbono y líquido iónico incrementa la estabilidad térmica de la resina epoxi.

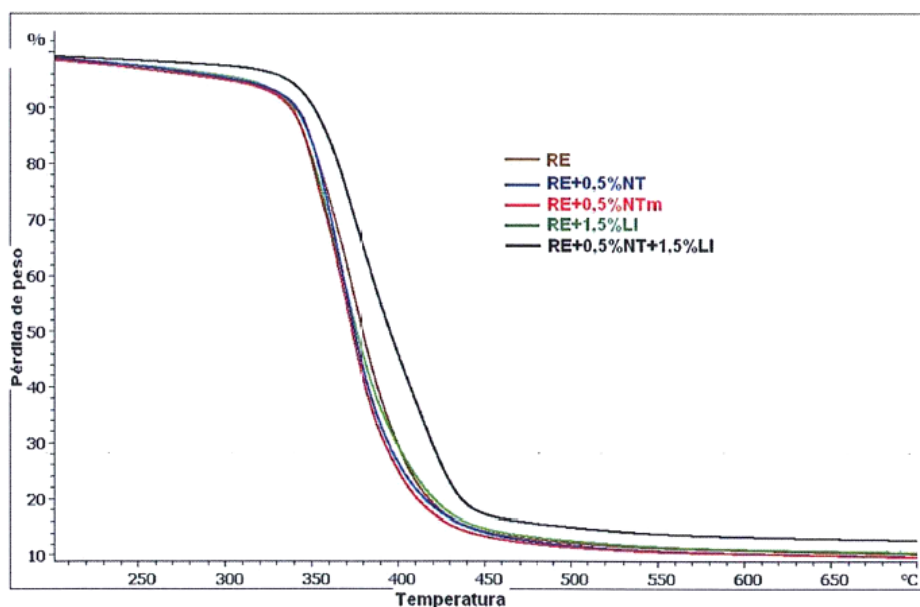


Figura 4.5. Termogramas de las nuevas dispersiones.

4.1.2.4 Propiedades dinámico-mecánicas

En la tabla 4.4 se recogen los valores de las propiedades dinámico-mecánicas de la RE pura y de las nuevas dispersiones preparadas. Los ensayos se realizaron en un intervalo de temperaturas de 25 a 120°C, con una velocidad de calentamiento de 3°C/min y una frecuencia de 1Hz, utilizándose el modo de deformación de viga empotrada simple (single cantilever). (Ver apartado 3.3.2.3).

Tabla 4.4. Propiedades dinámico-mecánicas de las nuevas dispersiones (determinadas mediante DMA).

Material	E' (MPa) (Onset)		E''(MPa) (Máx. Pico)		tan δ (E''/E') (Máx. Pico)	
	T (°C)	E'	T (°C)	E''	T (°C)	E'/E''
RE	85,9	999	89,2	253	99,3	0,87
RE+0,5%NT	83,6	1137	87,5	271	95,9	0,75
RE+0,5%NTm	82,5	1068	85,6	269	93,8	1,00
RE+1,5%LI	84,7	1239	87,4	340	97,1	0,98
RE+0,5%NT+1,5%LI	80,3	966	81,7	222	98,8	0,66

Como se puede ver en los resultados del módulo de almacenamiento (E'), salvo la dispersión que contiene los dos aditivos, el resto presentan valores mayores que los de la resina pura. La principal diferencia estriba en que el cambio de pendiente en la curva del módulo de almacenamiento en todos los nanocomposites modificados tiene lugar a temperaturas inferiores a la de la resina pura (85,85°C), siendo el nanocomposite modificado con ambos aditivos el que presenta mayor diferencia (≈ 6 °C) (Ver figura 4.6).

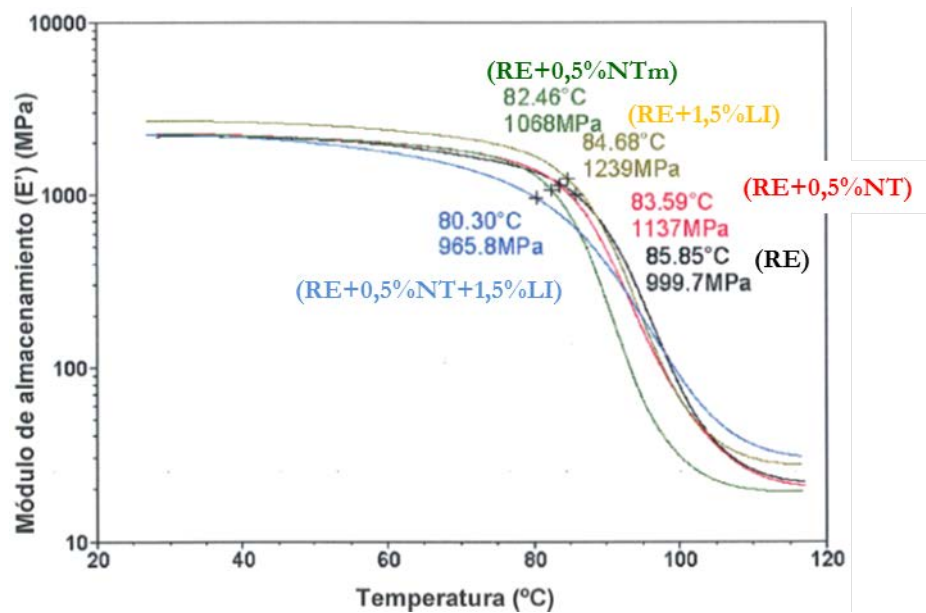


Figura 4.6. Módulo de almacenamiento en muestras de resina.

En esta figura 4.6, donde se representa como evoluciona el módulo de almacenamiento (E') en los materiales estudiados en función de la temperatura, se puede observar cómo E' decrece drásticamente en tres órdenes de magnitud, desde la zona vítrea del material, a 45°C, a la zona elastomérica a 90°C, para todos los materiales estudiados. Estos cambios de E' son comunes en los materiales poliméricos ya que el aumento de la movilidad de las cadenas proporciona una mayor capacidad de deformación elástica.

En la figura 4.7, se presenta cómo evoluciona el módulo de pérdida (E'') en los materiales estudiados en función de la temperatura. Este módulo refleja la capacidad del material para convertir energía mecánica en calor por fricción interna, cuando es sometido a algún tipo de tensión mecánica.

Se observa cómo los valores máximos alcanzados en los nuevos nanocomposites aparecen a temperaturas inferiores a los de la resina pura (89,19°C), siendo nuevamente el nanocomposite modificado con los dos aditivos (RE+0,5%NT+1,5%LI) el que presenta mayor diferencia ($\approx 7,5^\circ\text{C}$).

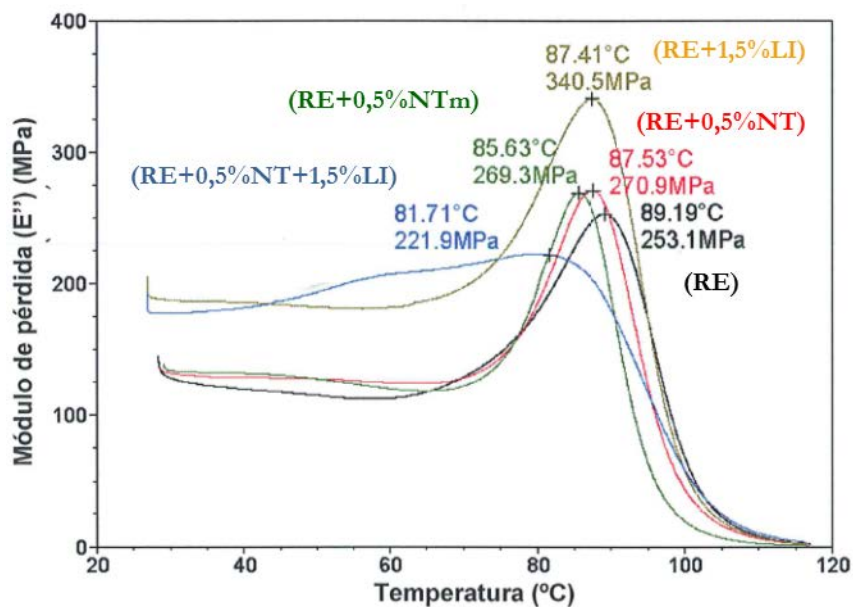


Figura 4.7. Módulo de pérdida en nanocomposites estudiados.

Finalmente, la figura 4.8 muestra los valores de la tangente de pérdida ($\tan \delta$), poniendo de relieve la capacidad de estos materiales para disipar energía mecánica en función de la temperatura. Estos valores se obtienen, tal y como se presentó en el apartado 3.3.2.3, como la relación entre E'' y E' . En este caso se observa el desplazamiento del máximo de la curva a temperaturas más bajas para los nanocomposites con respecto a la resina pura (99,26°C).

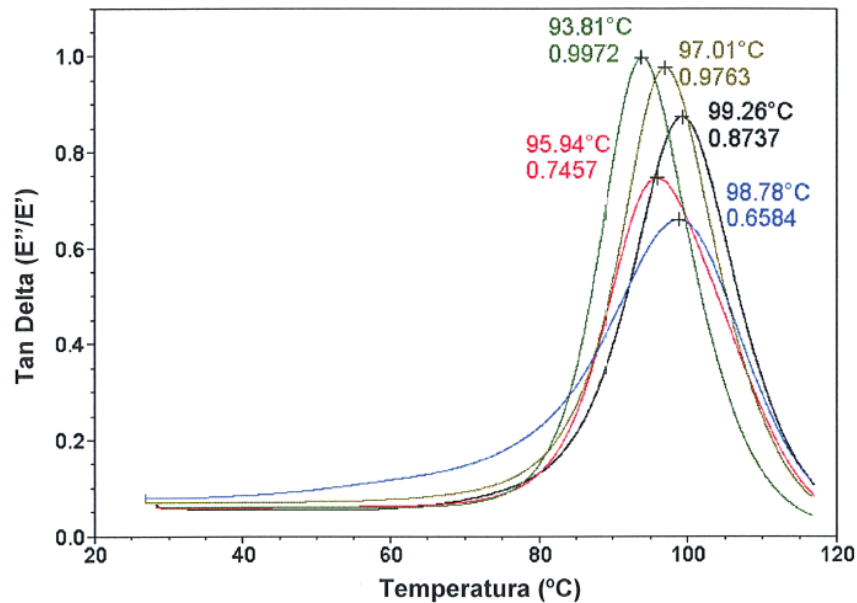


Figura 4.8. Tan δ en muestras estudiadas.

El efecto plastificante que ejercen los aditivos es claro si se comparan cada una de las curvas obtenidas en los ensayos de DMA así como los resultados obtenidos para la T_g mediante la técnica de DSC (tabla 4.2). La presencia del aditivo aumenta la movilidad de las cadenas y por tanto disminuye la temperatura de transición vítrea, ya sea a partir del inicio de la transición, en el módulo de almacenamiento (E') o del máximo del pico en el módulo de pérdida (E'') y en la tangente de pérdida ($\tan \delta$) (tabla 4.4).

Es necesario destacar las diferencias entre los valores de temperatura de transición vítrea obtenidos por DSC (tabla 4.2) y a partir de cada una de las propiedades dinámico-mecánicas. Se ha realizado un estudio comparativo de la T_g en diversos polímeros utilizando ambas técnicas [155], y se ha encontrado que la T_g obtenida en el DSC mediante el método del punto medio, se asemeja más a la T_g obtenida con el pico del máximo en el módulo de pérdida (E'').

Por su parte, la norma ASTM D4065-01 [156] en el punto 13.1.10.3, indica claramente que la obtención de las temperaturas de las transiciones se realizará utilizando los picos del módulo de pérdida (E'').

En cualquier caso, siempre hay que indicar qué método se utilizó para el cálculo, así como las condiciones de ensayo, ya que una variación en la frecuencia o en la velocidad de calentamiento puede influir en los resultados finales.

4.1.3 Propiedades tribológicas de las nuevas dispersiones de resina epoxi

4.1.3.1 Ensayos punzón sobre disco

Para estudiar el efecto de los aditivos sobre las propiedades tribológicas de estas nuevas dispersiones, se realizaron ensayos de fricción y desgaste en seco de las muestras de RE pura y de las nuevas dispersiones (obtenidas según se describe en el apartado 3.3.1.1.2), contra punzones de acero inoxidable AISI 316L, bajo la configuración punzón sobre disco (figura 4.9).

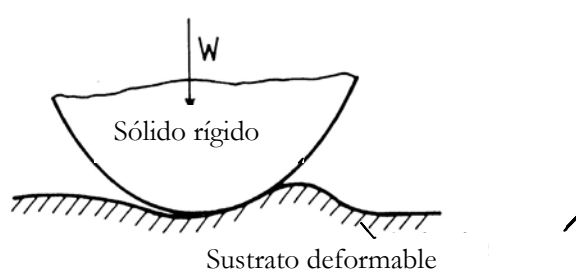


Figura 4.9. Configuración del contacto.

El tribómetro permite registrar los valores del coeficiente de fricción en tiempo real, proporcionando las gráficas de fricción-distancia para cada uno de los ensayos realizados. Los resultados de desgaste fueron determinados tal y como se describió en el apartado 3.3.3.1.2.

En la tabla 4.5 se recogen los parámetros de ensayo, así como los valores medios obtenidos para el coeficiente de fricción y el factor de desgaste, indicándose entre paréntesis la desviación estándar. Se realizaron al menos 3 ensayos para cada material.

Tabla 4.5. Coeficientes de fricción y desgaste de RE y nuevas dispersiones.

Carga: 8,5 N	Velocidad: 0,10 m/s	Distancia: 500 m
Material	μ	k (mm ³ /N·m)
RE	0,41 (0,057)	$9,2 \times 10^{-4}$ ($3,81 \times 10^{-5}$)
RE+0,5%NT	0,37 (0,082)	$6,8 \times 10^{-4}$ ($2,68 \times 10^{-5}$)
RE+0,5%NTm	0,26 (0,025)	$1,2 \times 10^{-4}$ ($1,72 \times 10^{-5}$)
RE+1,5%LI	0,36 (0,024)	$4,1 \times 10^{-4}$ ($2,12 \times 10^{-5}$)
RE+0,5%NT+1,5%LI	0,21 (0,012)	$1,3 \times 10^{-4}$ ($1,36 \times 10^{-5}$)

La gráfica de la figura 4.10 muestra cómo varía el coeficiente de fricción con la distancia recorrida en los ensayos realizados en las mismas condiciones sobre las muestras estudiadas. Como se puede comprobar, aunque todas las nuevas dispersiones reducen la fricción de la resina base, son las dispersiones RE+0,5%NTm y RE+0,5%NT+1,5%LI las que mejor comportamiento presentan con respecto a la resina base. Esto se debe a la prolongación del período inicial de muy baja fricción hasta aproximadamente los 300 m de distancia de ensayo.

La combinación de los dos aditivos, bien en forma de nanotubos modificados o de mezcla de nanotubos y líquido iónico, consigue prolongar el período de break-in que era muy reducido en la resina pura.

Es importante destacar que ninguno de los aditivos por separado es capaz de lograr este efecto de manera tan efectiva.

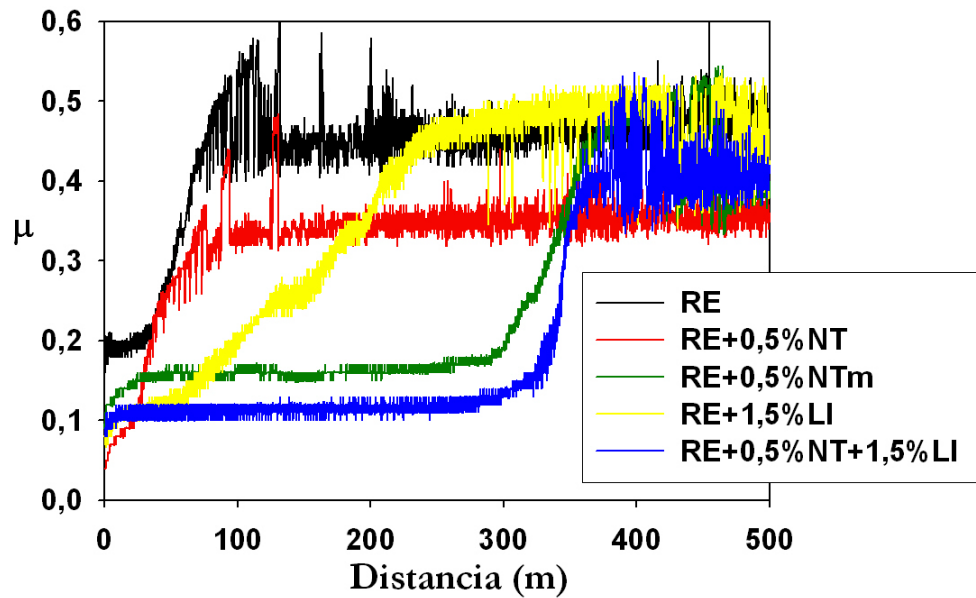


Figura 4.10. Variación de los coeficientes de fricción con la distancia en las dispersiones de RE.

Los resultados comparativos de fricción y desgaste se muestran en las figuras 4.11 y 4.12, respectivamente.

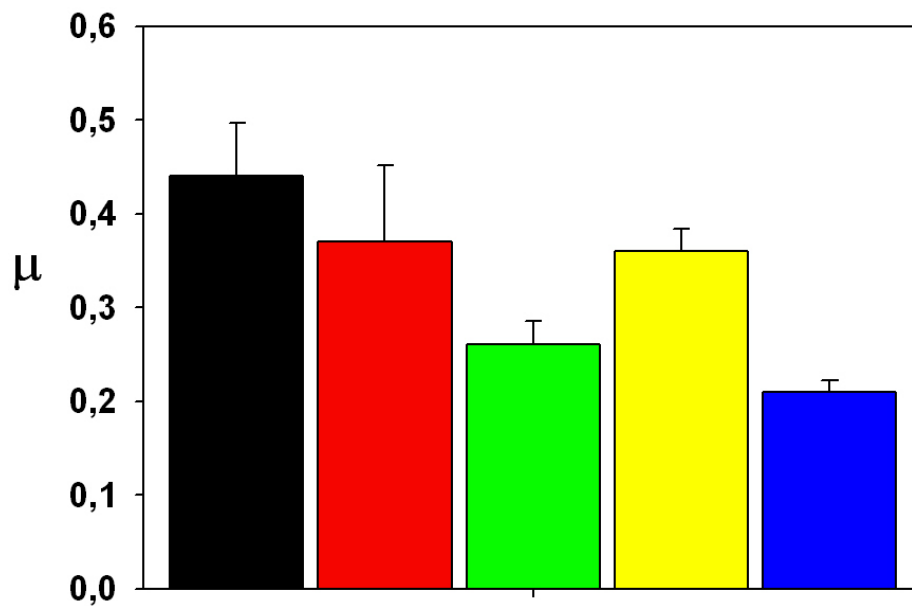


Figura 4.11. Valores medios de los coeficientes de fricción.

Como se puede comprobar en la figura 4.11, donde se representan los valores medios de fricción obtenidos, todas las nuevas dispersiones reducen la fricción de la resina base, si bien la máxima reducción del coeficiente de fricción, de un 52%, se alcanza para el nanocomposite modificado con los dos aditivos, la misma dispersión que presentaba valores más bajos tanto en el módulo de almacenamiento como en el de pérdida, con respecto a la resina base.

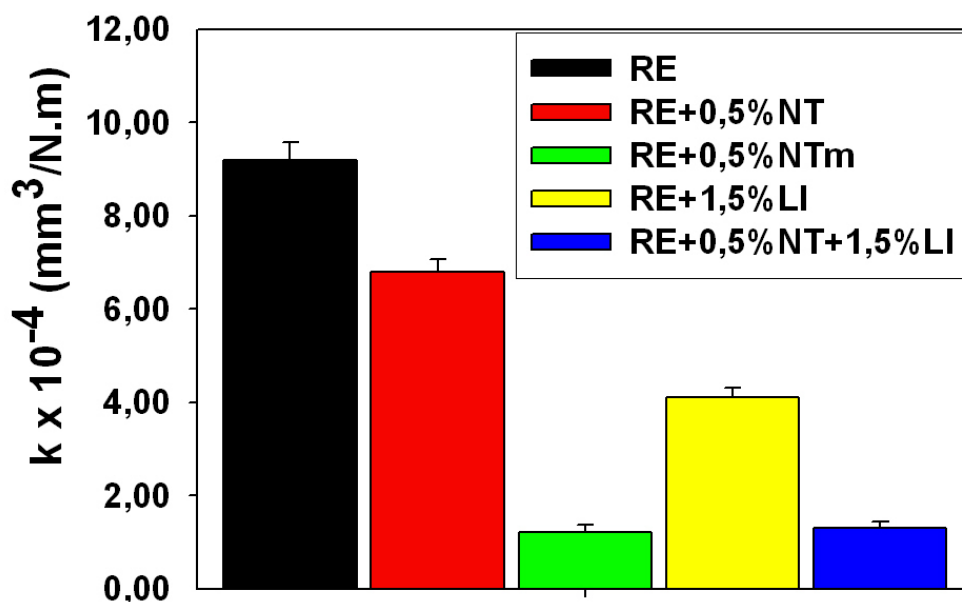


Figura 4.12. Valores medios del factor de desgaste.

En cuanto a los resultados de desgaste, como se puede ver en la figura 4.12, aunque todas las nuevas dispersiones reducen la tasa de desgaste de la resina pura, las mayores reducciones (86% aproximadamente), se dan en la dispersión RE+NTm y en el nanocomposite modificado con los dos aditivos (RE+NT+LI), la dispersión que en mayor grado reduce el coeficiente de fricción, por lo que se podría concluir que este es el material que presenta un mejor comportamiento en las condiciones estudiadas. De nuevo, los materiales que contienen ambos aditivos son los que presentan mejor comportamiento tribológico. Este resultado puede justificarse por la combinación del efecto reforzante de los nanotubos y el de lubricante interno del líquido iónico.

Los resultados confirman los trabajos previos realizados por el grupo de investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la UPCT que han mostrado la capacidad de los líquidos iónicos como agentes lubricantes y como modificadores de nanopartículas de ZnO.

En la imagen de la figura 4.13 obtenida mediante microperfilometría, donde se comparan las huellas de desgaste para cada material, se confirma la reducción en la tasa de desgaste observadas en las muestras modificadas por ambos aditivos.

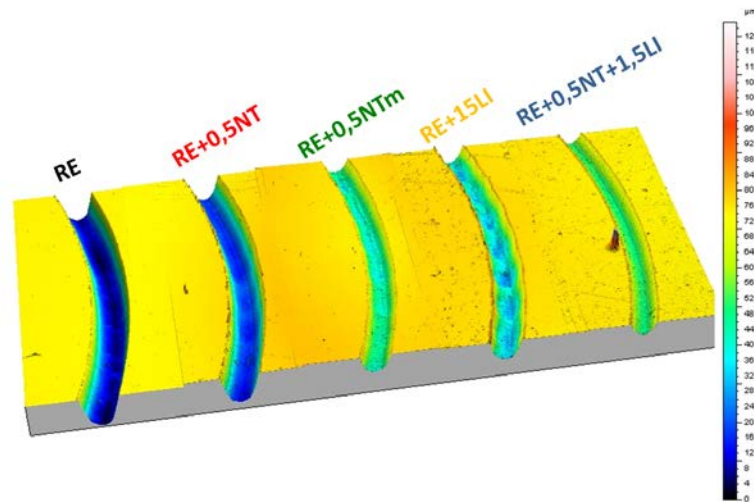


Figura 4.13. Vista 3D de las huellas de desgaste obtenidas mediante microperfilometría.

Con esta técnica se confirma la correspondencia entre las tasas de desgaste y las anchuras de las huellas. Como se puede comprobar en la figura 4.14, las de menor factor de desgaste se corresponden con las de menor anchura, esto es, las dispersiones que contiene ambos aditivos (NTm o NT+LI).

En las imágenes de la figura 4.14, obtenidas de las huellas de desgaste mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a 100 aumentos, se puede observar un mecanismo de desgaste de fractura frágil por propagación de grietas, típico de las resinas en todos los materiales estudiados.

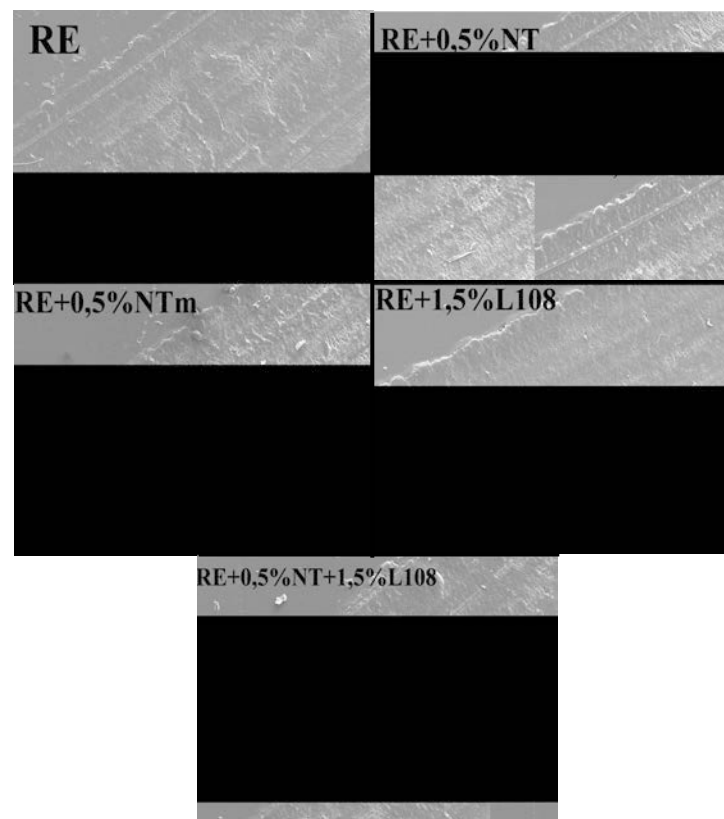


Figura 4.14. Micrográficas electrónicas de las huellas de desgaste ($\times 100$).

Dicho mecanismo de propagación de grietas se puede observar claramente en las micrografías SEM obtenidas para las muestras (figura 4.15) a 1000 aumentos.

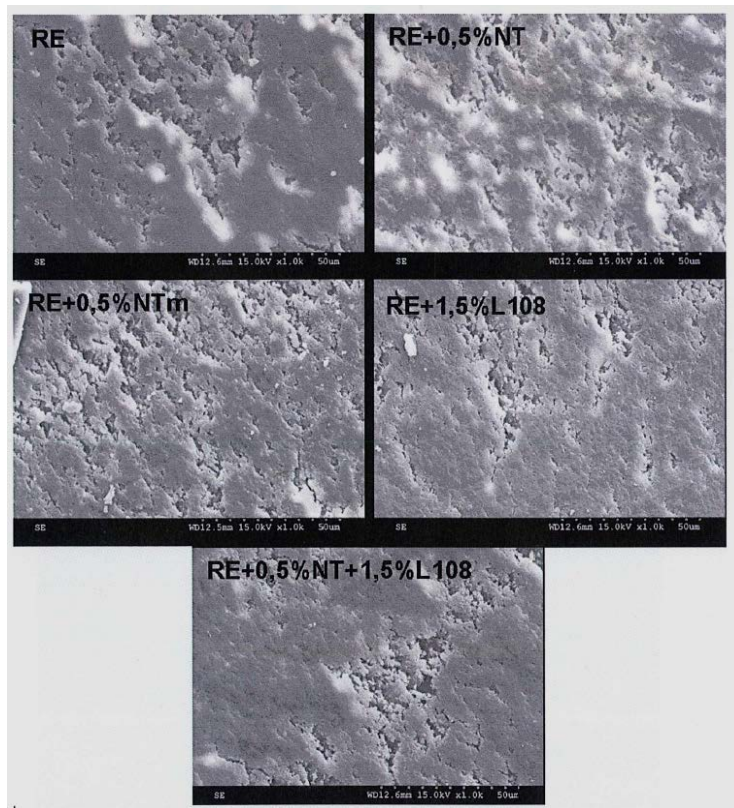


Figura 4.15. Mecanismo de desgaste muestras estudiadas ($\times 1000$).

No obstante, se puede observar cómo el material que ha sido modificado sólo por adición de la fase fluida (RE+1,5%LI) es el que presenta una huella de desgaste con menor densidad de nucleación de grietas.

Estos resultados ya se habían comprobado en estudios previos [137], puesto que el arranque de material por un mecanismo de nucleación y propagación de grietas de fatiga observado en la resina epoxi pura, desaparecía cuando se le añadía un líquido iónico, ya que como se puede comprobar en la figura 4.16, la huella quedaba cubierta de una película de material deformado plásticamente. En este caso, el LI era tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio y estaba presente en una mayor proporción (3,3% en peso) que la utilizada en el presente estudio. De ahí que el efecto de reducción de la fragilidad fuera más pronunciado.

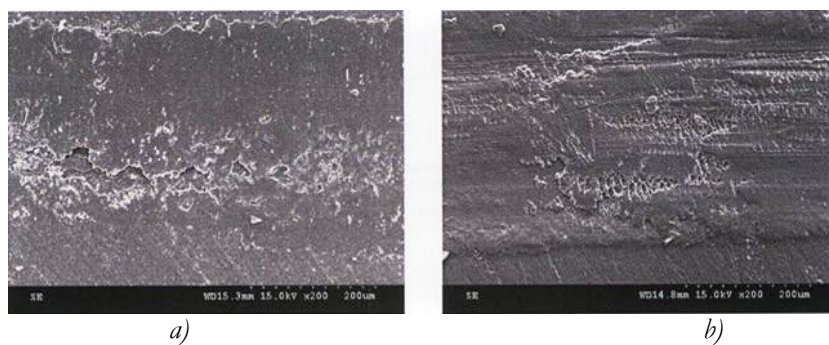


Figura 4.16. Mecanismos de desgaste: a) RE y b) RE+3,3%LI.

4.1.3.2 Ensayos de rayado

En el presente apartado se describen los resultados de los ensayos de multirayado realizados sobre las muestras de RE pura y modificada con los aditivos utilizados (NT; NTm; LI o NT+LI) en las condiciones descritas en el apartado 3.3.3.2. En dichos ensayos se determinaron cuatro parámetros: profundidad de penetración (Pd), profundidad residual (Rh), porcentaje de recuperación viscoelástica (% R) y el coeficiente de fricción (μ).

Se ha realizado un análisis pormenorizado de los datos experimentales obtenidos en el transcurso de los ensayos realizados para los materiales ensayados. Los resultados son muy explícitos, de manera que se puede estudiar el comportamiento del material desde diferentes puntos de vista. Además, para corroborar las apreciaciones que se desprenden del análisis de los datos expresados en forma de gráficas, se han utilizado las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microperfilometría óptica que permiten realizar un análisis tanto cualitativo como cuantitativo de los resultados.

En las figuras 4.17, 4.18 y 4.19, se representa la evolución de los parámetros estudiados, en cada caso, con los sucesivos rayados, para las muestras de resina pura (RE) y de las nuevas dispersiones preparadas con los distintos aditivos.

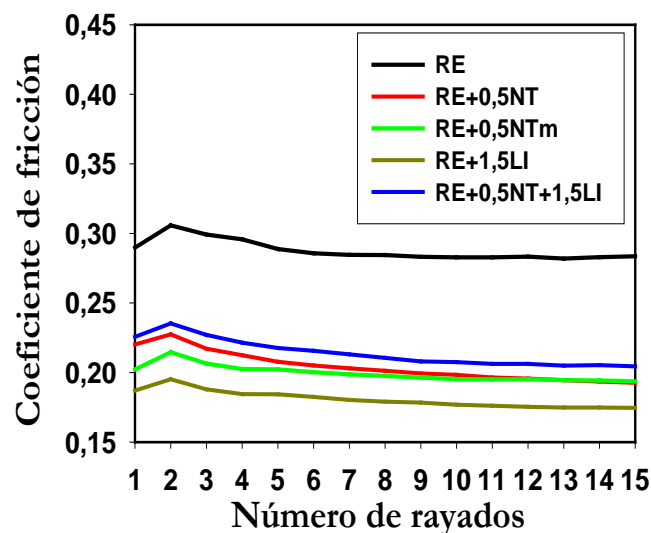


Figura 4.17. Evolución del coeficiente de fricción con el número de rayados.

Como se puede comprobar en la gráfica de fricción de la figura 4.17, en todos los materiales se observa un máximo de fricción para dos rayados, para estabilizarse en valores constantes a partir de 5-6 rayados. Todos los nanocomposites reducen el coeficiente de fricción de la resina pura, con una máxima reducción del 38,4% para la dispersión RE+1,5%LI, debido al efecto lubricante del líquido iónico.

En la figura 4.18, donde se representa la variación de los valores obtenidos para la profundidad de penetración con el número de rayados, sólo el nanocomposite modificado con ambos aditivos (RE+0,5%NT+1,5%LI) reduce la profundidad de penetración (Pd) un 9,7% con respecto a la resina pura, lo que podría atribuirse a su mayor dureza.

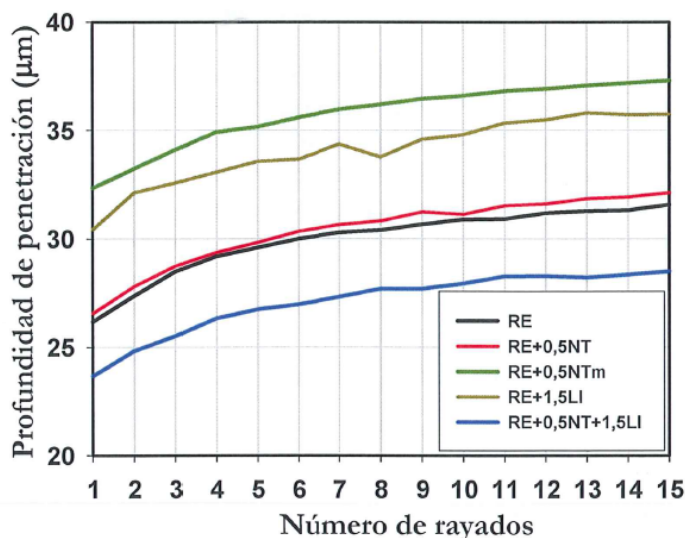


Figura 4.18. Profundidad de penetración en función del número de rayados para las nuevas dispersiones.

El daño superficial permanente por abrasión en condiciones de multirayado se mide por la profundidad residual tras la recuperación viscoelástica, que se representa en la figura 4.19.

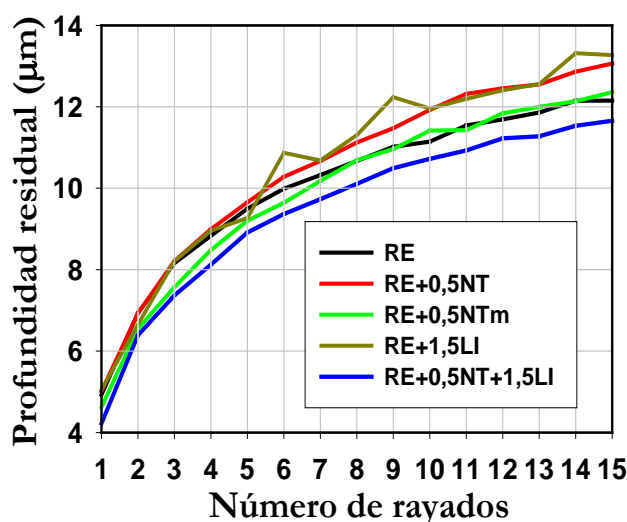


Figura 4.19. Profundidad residual en función del número de rayados para las nuevas dispersiones.

Estos resultados confirman los resultados obtenidos en estudios previos realizados por el grupo de investigación de la UPCT. Tras 15 rayados sucesivos, el único material que reduce la profundidad residual con respecto a la resina base, en un 4,1%, esto es, el que sufre menor daño superficial permanente por abrasión, es el nanocomposite que contiene tanto nanotubos de carbono como líquido iónico (RE+0,5%NT+1,5%LI), el que presenta una T_g similar a la resina base, los mayores valores de T_d y dureza y los valores más bajos de módulo de almacenamiento y de pérdida.

En el resto de las dispersiones estudiadas, la adición de NT o LI produce un incremento de la profundidad residual (R_h) ya que como se ha comentado anteriormente, ambos aditivos tienen un efecto plastificante que favorece la movilidad de las cadenas y por tanto la deformación.

Estos resultados concuerdan con las micrografías de las huellas tras 15 rayados, obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Como se puede observar en la figura 4.20, de todas las nuevas dispersiones preparadas, la que presenta un aspecto más pulido y menor daño final es la que contiene ambos aditivos (RE+0,5%NT+1,5%LI).

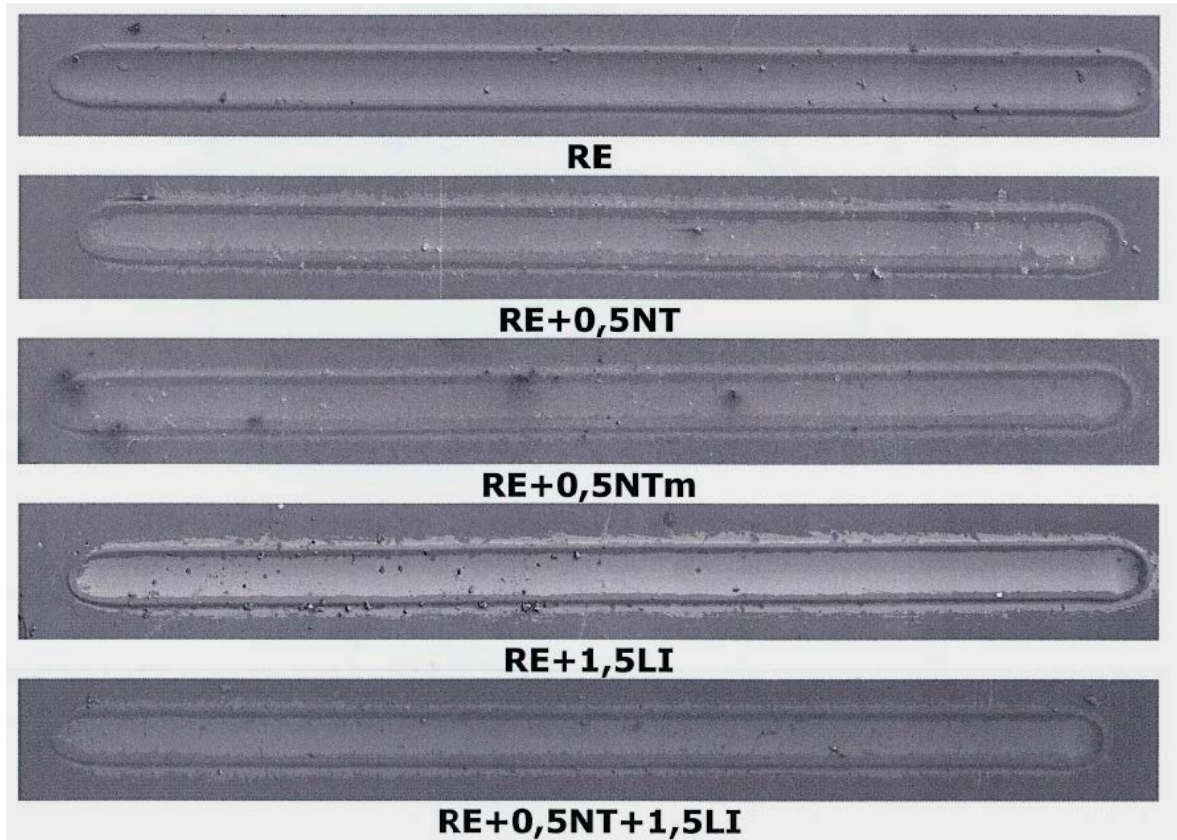


Figura 4.20. Microscopía SEM de huellas de rayado ($\times 100$).

El estudio de las huellas mediante SEM se completó con la ayuda del microperfilómetro descrito en el apartado 3.2.3.9. Realizados los ensayos de multirayado, a continuación se estudiaron los mecanismos que operan en cada caso a partir de las topografías de las huellas para cada uno de los materiales estudiados.

Como se puede comprobar en la imagen de la topografía superficial de las huellas (figura 4.21), aunque todas las muestras presentan un daño similar, esto es, el área del surco es prácticamente igual a la suma de las áreas de los picos producidas por la deformación plástica, sin embargo, en el montaje de los perfiles medios extraídos en las huellas (figura 4.22), se puede comprobar que el daño final (la R_h) es algo menor en el nanocomposite que contiene ambos aditivos, lo que confirma los resultados antes comentados.

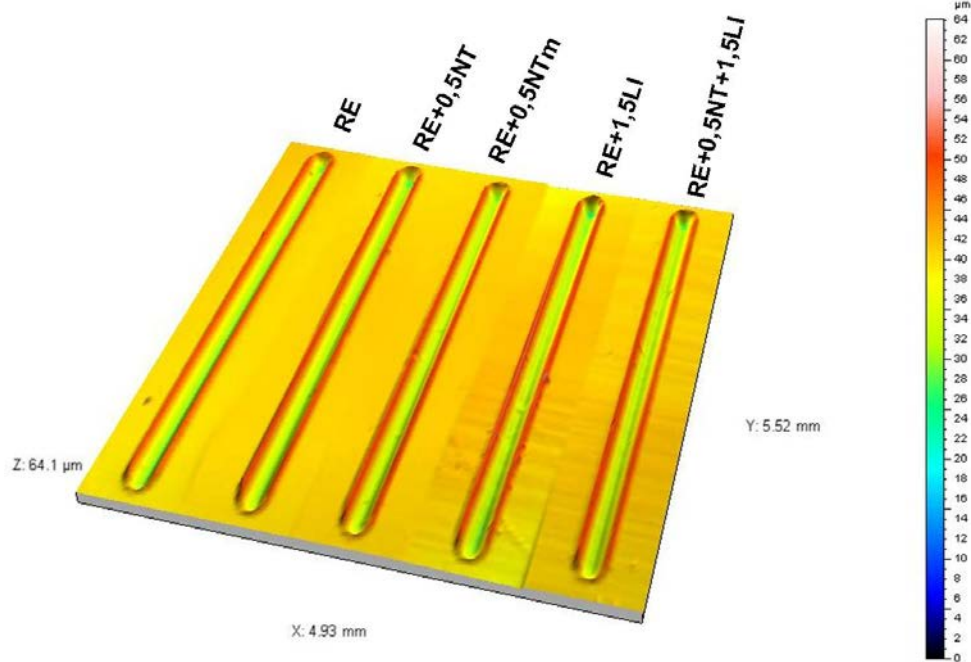


Figura 4.21. Vista 3D de las huellas tras 15 rayados.

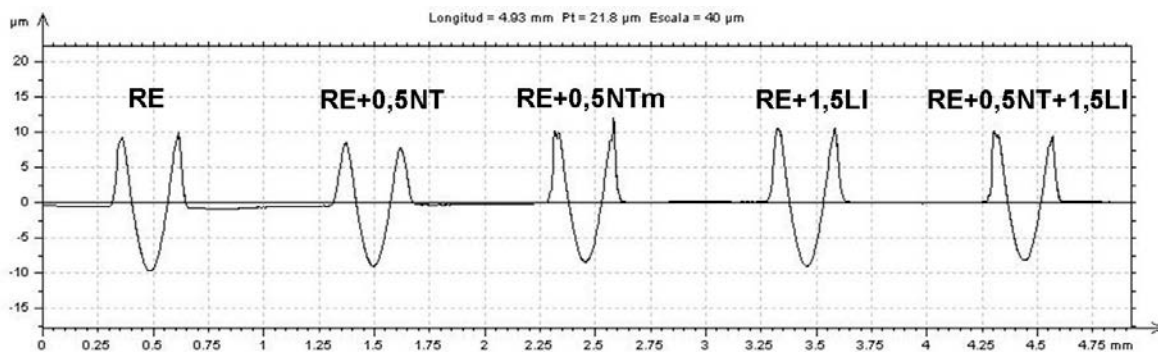


Figura 4.22. Perfil medio de las huellas después de 15 rayados.

4.2. Polímeros termoplásticos (PMMA y ULTEM)

4.2.1. Propiedades térmicas

Se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g) y la de degradación (T_d) de cada una de las muestras obtenidas a partir de las dos calidades de PMMA y con distintos procesos de fabricación, así como de las muestras de ULTEM, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA).

4.2.1.1. Probetas de PMMA

En la tabla 4.6, se muestran los valores de las temperaturas de transición vítrea (T_g) y temperaturas de degradación (T_d) de las probetas de PMMA puro y modificado obtenidas según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.2.

Tabla 4.6. Propiedades térmicas de probetas de PMMA.

Calidad	Probetas preparadas		Estado inicial	Proceso fabricación	Tg	Td
Buehler	Discos	PMMA	Polvo	Compresión	103,0	373,9
		PMMA+1%NT	Polvo + NT		104,7	369,0
		PMMA	Granzas extruidas	Inyección	92,1	369,2
		PMMA+1%NT			100,7	376,5
	Probetas Tracción	PMMA			105,4	362,6
		PMMA+1%NT			114,5	370,7
Plexiglas	Discos	PMMA	Granza	Compresión	114,6	375,4
		PMMA	Granza molida		113,4	376,3
		PMMA	Granzas de PMMA y PMMA+1%NT extruidas y molidas		113,0	376,0
		PMMA+0,1%NT			113,9	376,5
		PMMA+0,25%NT			112,6	376,7
		PMMA+0,5%NT			114,9	377,2
		PMMA+1%NT			113,3	377,9
	Discos bicapa	PMMA/PMMA+1%NT	113/113,3	376/377,9		
	Discos	PMMA	Granza	Inyección	113,1	376,3
	Probetas Tracción	PMMA	Granza		113,3	376,2

Con los resultados obtenidos, se pueden comprobar las diferencias en los valores de T_g y T_d para las muestras comprimidas e inyectadas de Buehler, lo que denota claramente la influencia del proceso de fabricación sobre estas propiedades térmicas, especialmente en la T_g donde existen diferencias de hasta casi 11°C.

En las muestras de PMMA obtenidas mediante inyección, ya se trate de discos o de probetas de tracción, se aprecia cómo la adición del 1 % de NT produce un incremento de la T_g en unos 8-9°C. De la misma manera, en el caso de las probetas obtenidas mediante compresión, la presencia de los NT incrementa ligeramente el valor de la T_g del polímero puro, por lo que se podría concluir que los nanotubos de carbono reducen la movilidad de las cadenas del PMMA.

En cuanto a las temperaturas de descomposición (calculadas como aquellas a las que se produce la mitad de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado), se puede comprobar cómo mientras en las muestras comprimidas la presencia del aditivo disminuye ligeramente la T_d, en las muestras inyectadas la incrementa en unos 7-8°C.

Destacar las diferencias que existen en las T_g y T_d de las probetas de Buehler obtenidas a partir de granzas extruidas mediante inyección, dependiendo que se obtengan en forma de discos o de probetas de tracción, tanto en las muestras puras como en las modificadas con los nanotubos.

Estas diferencias comentadas en la calidad Buehler no se observan en las probetas de Plexiglas. Como se puede comprobar en la tabla 4.6, las T_g y T_d son prácticamente iguales en las muestras de PMMA puro, independientemente de que se obtengan a partir de granza, granza molida o granza extruida y molida, en forma de discos o de probetas de tracción mediante moldeo por compresión o inyección.

En cuanto a las nuevas dispersiones de la calidad Plexiglas con nanotubos de carbono, se puede comprobar cómo la presencia de los NT en las muestras modificadas apenas varía el valor de la T_g del PMMA puro, lo que podría indicar que el aditivo no estuviera homogéneamente distribuido en las muestras preparadas.

En cuanto a las temperaturas de descomposición, se puede comprobar cómo la presencia de los NT aumenta ligeramente la T_d , siendo la dispersión con mayor contenido de nanotubos la que presenta el mayor incremento con respecto al PMMA puro.

Esta escasa influencia de los NT sobre las propiedades térmicas del PMMA en ambas calidades, puede deberse al hecho de que los NT no estén funcionalizados, ya que, en presencia de un compatibilizador, la adición de un 1% en peso de NT dispersos uniformemente en la matriz incrementa la T_g de PMMA en 40° C.

4.2.1.2. Probetas de ULTEM

Solo se han preparado discos y probetas de tracción de ULTEM puro a partir de granza y mediante moldeo por inyección (apartado 3.3.1.3).

En la tabla 4.7 se recogen las temperaturas de transición vítrea y de descomposición de las muestras inyectadas.

Tabla 4.7. Propiedades térmicas ULTEM.

Material	T_g (°C)	T_d (°C)
ULTEM	216,3	550,4

4.2.2. Durezas

4.2.2.1. Durezas de las probetas de PMMA

En la tabla 4.8 se muestran los valores de dureza obtenidos para la variedad de probetas de PMMA preparadas.

Tabla 4.8. Valores de dureza de las probetas de PMMA.

Calidad	Probetas preparadas		Estado inicial	Proceso fabricación	Dureza Shore D
Buehler	Discos	PMMA	Polvo	Compresión	85,7
		PMMA+1%NT	Polvo + NT		85,5
		PMMA	Granzas extruidas	Inyección	83,4
		PMMA+1%NT			86,5
	Probetas Tracción	PMMA			82,7
		PMMA+1%NT			86,7
Plexiglas	Discos	PMMA	Granza	Compresión	87,3
		PMMA	Granza molida		89,2
		PMMA	Granzas de PMMA y PMMA+1%NT extruidas y molidas		89,8
		PMMA+0,1%NT			90,0
		PMMA+0,25%NT			89,7
		PMMA+0,5%NT			89,9
		PMMA+1%NT			90,7
	Discos bicapa	PMMA/PMMA+1%NT	89,1/89,8		
	Discos	PMMA	Granza	Inyección	90,3
	Probetas Tracción	PMMA	Granza		89,1

Como se puede comprobar, mientras que en los discos de Buehler obtenidos a partir de polvo por compresión no existen diferencias de dureza entre el PMMA puro y el modificado con los NT, en los discos y probetas de tracción obtenidos a partir de granzas extruidas e inyectadas, la dispersión que contiene nanotubos de carbono presenta una dureza ligeramente mayor (un 4%) que el PMMA puro.

En cuanto a las muestras de Plexiglas, todos los nanocomposites modificados con distintos contenidos de NT presentan valores de dureza similares al del polímero puro, siendo el PMMA+1%NT el que alcanza un valor mayor, aunque esta diferencia es poco significativa, ya que prácticamente entra dentro del error experimental.

Se observan ligeras diferencias de dureza en los discos de PMMA puro obtenidos por compresión, según se haya partido de granza (87,3) o de granza molida (89,2) y entre los discos de PMMA puro obtenidos a partir de granza ya sea por compresión (87,3) o inyección

(90,3). No se observan sin embargo diferencias en las durezas de los discos y probetas de tracción de PMMA puro inyectadas.

4.2.2.2. Durezas probetas de ULTEM

En la tabla 4.9 se muestran los valores de dureza obtenidos para los discos y probetas de tracción de ULTEM puro obtenidas mediante inyección.

Tabla 4.9. Valores de dureza de las probetas de ULTEM.

	Dureza (Shore D)
Discos inyectados	89,60
Probetas de tracción	89,94

Al igual que en el PMMA, tampoco en el ULTEM se observan diferencias en las durezas de los discos y probetas de tracción inyectadas.

4.2.3. Caracterización de nuevas dispersiones de PMMA

La caracterización de las nuevas dispersiones de PMMA con distintos contenidos de nanotubos de carbono se ha realizado mediante microscopía electrónica de transmisión, utilizando un microscopio Jeol JEM-2010. Las muestras se cortaron con el ultramicrotomo y se depositaron sobre rejillas de cobre para obtener micrografías TEM de cada dispersión.

Aunque en la mayoría de las micrografías se pueden observar los nanotubos de carbono formando aglomerados, en algunas otras se aprecia una cierta dispersión de éstos en la matriz de PMMA, de manera que se procede a su estudio.

4.2.3.1. Estudio de la dispersión

Para estudiar la distribución de los nanotubos de carbono en la matriz de PMMA se ha aplicado uno de los métodos matemáticos descrito en el trabajo realizado por Carrión, Arribas et al. [157].

Se trata del *Método del vecino más cercano*. En este método, se mide para cada partícula la distancia a la partícula vecina más cercana (figura 4.23). Si nos fijamos en esta distancia, vemos que nos proporciona un test estadístico natural que no requiere particiones como en otros métodos.

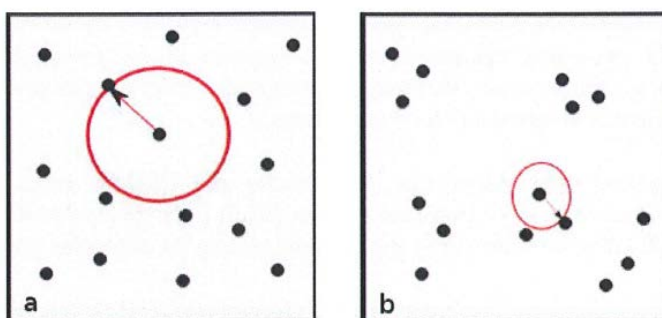


Figura 4.23. (a) Distribución uniforme, (b) Distribución con aglomeraciones

De manera más precisa, supongamos que (x_i, y_i) son las coordenadas del punto Z_i y llamamos d_i a la mínima distancia con las restantes partículas:

$$d_i = \min_{j \neq i} \left\{ \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2} \right\}$$

Una vez asignada esa distancia a cada partícula, calculamos el promedio de dichas distancias:

$$d_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i$$

Por otro lado, fijada una partícula concreta Z , si denotamos por M a la variable aleatoria "distancia más pequeña entre la partícula fija Z y el resto" tendremos que:

$$Pr(M > d) = Pr(\text{no hay partículas a una distancia } d \text{ o menor, centrada en } z)$$

Si suponemos que las partículas se encuentran distribuidas de manera uniforme en toda la superficie, el número de partículas que aparecen en una determinada región seguirá un modelo de Poisson de parámetro λ = densidad de puntos. Así para un círculo de radio d su área será igual a πd^2 y por tanto:

$$Pr(M \leq d) = 1 - Pr(M > d) = 1 - e^{-\lambda \pi d^2}$$

$$E(M) = \frac{1}{2\sqrt{\lambda}}$$

Si suponemos que la distribución de puntos es homogénea en la superficie observada, el coeficiente D es el estadístico de Clark-Evans:

$$D = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i}{\frac{1}{2\sqrt{\lambda}}} = \frac{d_0}{d_E} \approx 1$$

Donde d_E es el valor esperado de la distancia al vecino más próximo calculado a partir de la densidad de población. En el caso de que tengamos aglomeraciones de partículas $d_0 < d_E$ y por tanto $D < 1$.

Tabla 4.10. Método del vecino más cercano, resultados estadísticos.

Test de Clark-Evans	d_0 (nm)	d_E (nm)	D
PMMA+0,25%NT	594,11	519,85	1,1428
PMMA+1%NT	435,47	425,38	1,0237

Según el estadístico de Clark-Evans (Tabla 4.10), la distribución es uniforme en ambos casos (Figura 4.24) pues D está próximo a 1, aunque es la dispersión con 1% NT (Figura 4.24b) la que presenta una mayor uniformidad de la distribución de los nanotubos de carbono, al menos para las superficies examinadas.

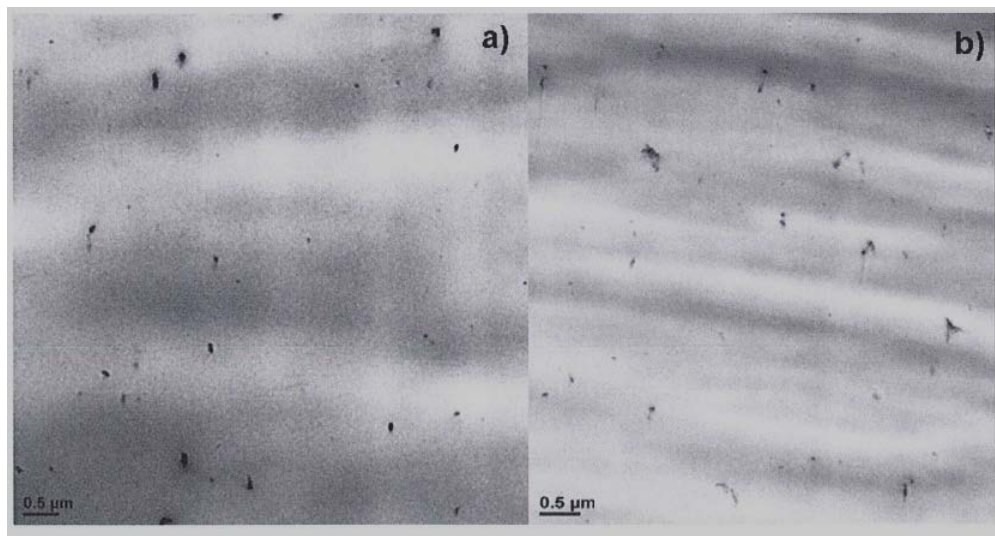


Figura 4.24. a) PMMA+0,25%NT; b) PMMA+1%NT

En la figura 4.25, se comparan los histogramas de distribución de frecuencias de distancias al vecino más cercano para los nanocomposites estudiados.

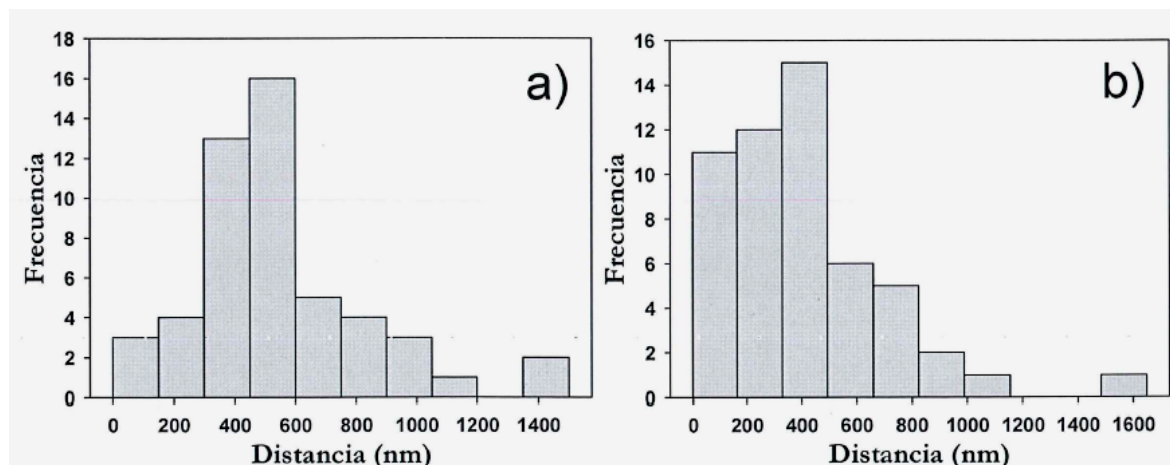


Figura 4.25. Histogramas de frecuencias distancia vecino más próximo en nanocomposites:
a) PMMA+0,25%NT; b) PMMA+1%NT.

Como era previsible, una mayor concentración de NT desplaza la distribución hacia distancias más cortas entre partículas. En el caso de PMMA+0,25% NT, la distribución es bastante homogénea, con la mayoría de los nanotubos separados por distancias entre 200 y 400 nm.

4.2.4. Resultados de los ensayos tribológicos en termoplásticos

En los polímeros termoplásticos estudiados se han realizado dos tipos de ensayos tribológicos: Los ensayos de fricción y desgaste con lubricación externa bajo la configuración punzón sobre disco y los ensayos de rayado, ambos descritos en el apartado 3.3.3.4.

4.2.4.1. Ensayos punzón sobre disco con lubricación

Con discos de PMMA y ULTEM puros, obtenidos mediante moldeo por inyección, se han realizado ensayos de lubricación externa, bajo la configuración punzón sobre disco, para comprobar la eficacia de distintos líquidos iónicos derivados de imidazolio (LIs) y nuevos líquidos iónicos próticos (PLIs) para reducir la fricción y el desgaste de estos polímeros frente a punzones de acero inoxidable AISI 316L.

Como se comentó en el apartado 3.1.3, salvo el líquido iónico L108 que se ha utilizado como aditivo lubricante interno para la preparación de nuevas dispersiones de resina epoxi, el resto se han utilizado tanto en estado puro como disueltos en agua, como lubricantes de los contactos PMMA/AISI 316L y ULTEM/AISI 316L, tal y como se justificó en el apartado 3.3.3.4.1.

En la figura 4.26, se representan los valores de los coeficientes de fricción obtenidos en tiempo real en los ensayos realizados para el contacto PMMA/AISI 316L en presencia de los líquidos iónicos utilizados como lubricantes externos. Se trata de un estudio preliminar de un solo ensayo para cada lubricante.

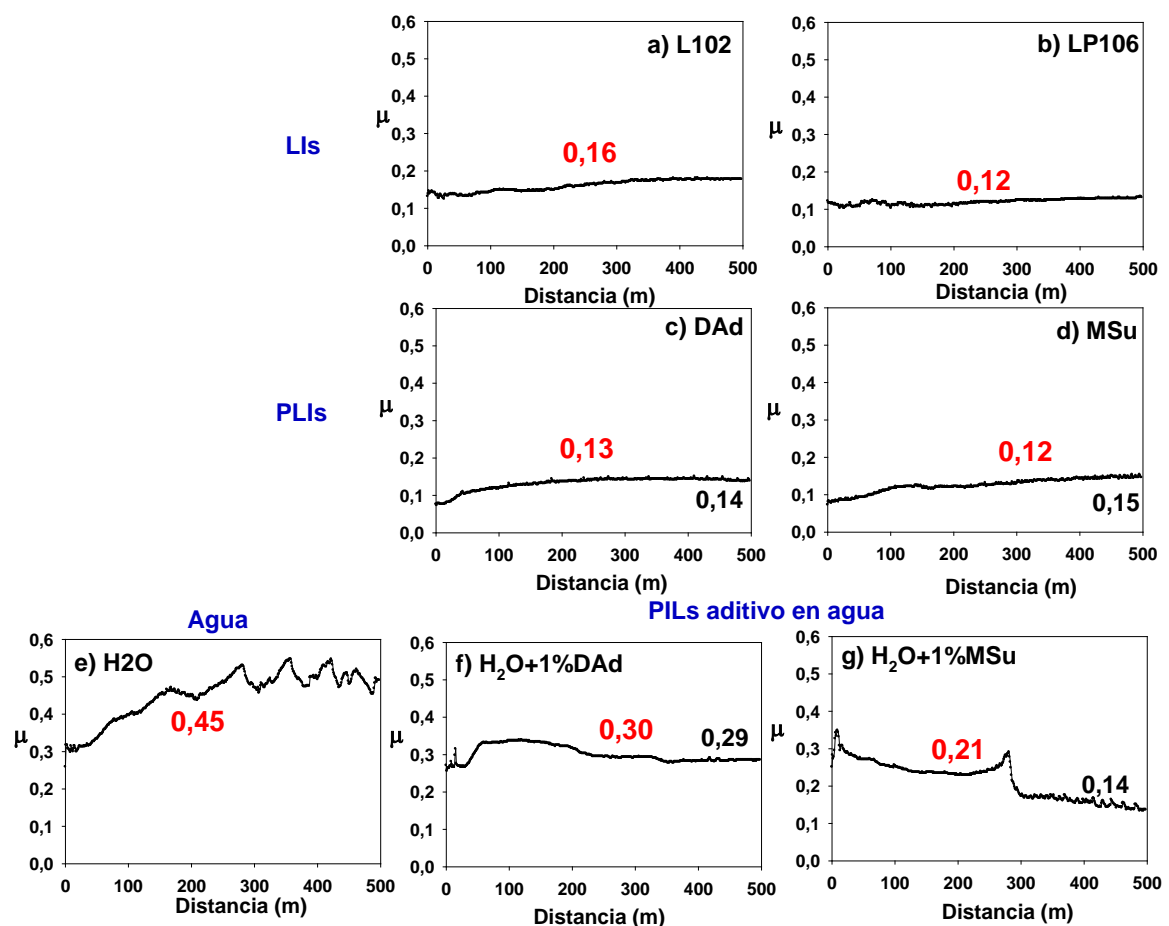


Figura 4.26. Resultados de fricción frente a distancia de PMMA/ AISI 316L lubricado con: a) L102; b) LP106; c) DAd; d) MSu; e) Agua; f) Agua+1%DAd; g) Agua+1%MSu.

Como se puede comprobar, aunque los cuatro líquidos iónicos puros utilizados presentan valores medios muy parecidos para el coeficiente de fricción ($L102 = 0,16$; $LP106 = 0,12$; $DAd = 0,13$ y $MSu = 0,12$), para preparar las disoluciones de estos en agua al 1% en peso, se han seleccionado los líquidos iónicos próticos (DAd y MSu) ya que no son corrosivos como los derivados del catión imidazolio con aniones que contienen flúor, como el tetrafluoroborato ($L102$) y el hexafluorofosfato ($LP106$).

De los próticos, se selecciona el MSu ya que en los ensayos realizados con las disoluciones en agua al 1% en peso de MSu (figura 4.26g), la fricción va disminuyendo hasta que al final del ensayo el valor de fricción incluso es menor (0,14) que al final del ensayo realizado con el MSu puro (0,15), lo que no ocurre con la disolución del DAd que aunque si bien también reduce considerablemente los valores de fricción con respecto al agua pura (en un 35,5%), no llega a reducir los valores de fricción del DAd puro (0,14) (figura 4.26f). Además MSu simultáneamente había dado muy buenos resultados en lubricación de contactos metal-cerámico [ref. 1]. Por tanto, se seleccionó MSu no solo para PMMA, sino también para ULTEM.

A partir de los resultados de fricción obtenidos en este estudio preliminar (con PMMA), se decidió completar dicho estudio de lubricación externa con un termoplástico de alta prestaciones (ULTEM) frente a punzones de AISI 316L en las mismas condiciones de ensayo antes señaladas y utilizando como lubricantes del contacto el líquido iónico MSu puro y disuelto en agua al 1 % en peso. Para comprobar la eficacia de ambos lubricantes, se realizaron ensayos en seco y utilizando agua desionizada tipo II como lubricante de los contactos.

4.2.4.1.1. Resultados de los ensayos de lubricación externa en PMMA

En la tabla 4.11, se indican las condiciones de ensayo y los valores medios de los coeficientes de fricción y de las tasas de desgaste obtenidos, con sus desviaciones estándar entre paréntesis, para cada uno de los lubricantes utilizados en el contacto PMMA/AISI 316L.

Tabla 4.11. Coeficientes de fricción y desgaste de PMMA/AISI 316L.

Carga: 0,98 N	Velocidad: 0,10 m/s	Distancia: 500 m
Lubricante	μ	k (mm ³ /N·m)
Seco	0,94 (0,01)	$0,42 \times 10^{-4}$ ($1,2 \times 10^{-5}$)
H ₂ O	0,53 (0,07)	$5,23 \times 10^{-4}$ (2×10^{-5})
H ₂ O+1%MSu	0,21 (0,07)	$16,93 \times 10^{-4}$ ($1,7 \times 10^{-5}$)
MSu	0,05 (0,02)	$0,17 \times 10^{-4}$ ($0,9 \times 10^{-5}$)

En las figuras 4.27 y 4.28, se muestran los resultados comparativos de fricción. Como se puede comprobar, en el ensayo realizado en seco, el PMMA muestra una alta fricción. También cabe señalar como aunque todos los lubricantes reducen la fricción en relación al ensayo realizado en seco, la máxima reducción del coeficiente de fricción, de un 94,47% se alcanza cuando se utiliza como lubricante el líquido iónico puro.

Hay que destacar cómo la adición de un 1% en peso de líquido iónico prótico al agua reduce el coeficiente de fricción un 60% con respecto al agua pura.

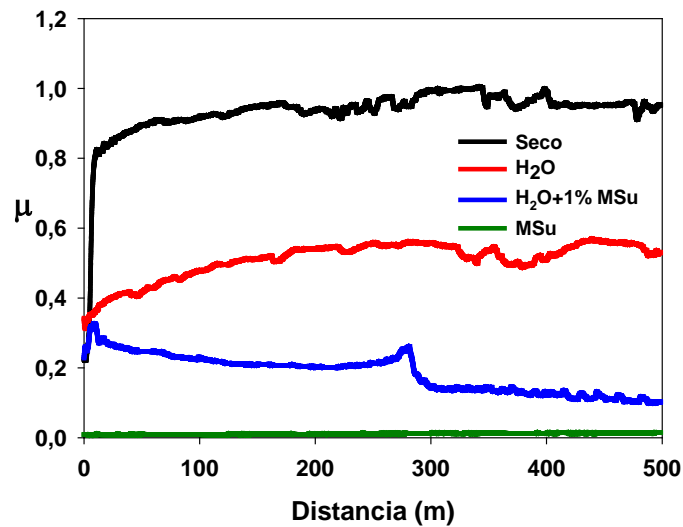


Figura 4.27. Variación de los valores del coeficiente de fricción con la distancia para los distintos lubricantes utilizados en ensayos sobre PMMA.

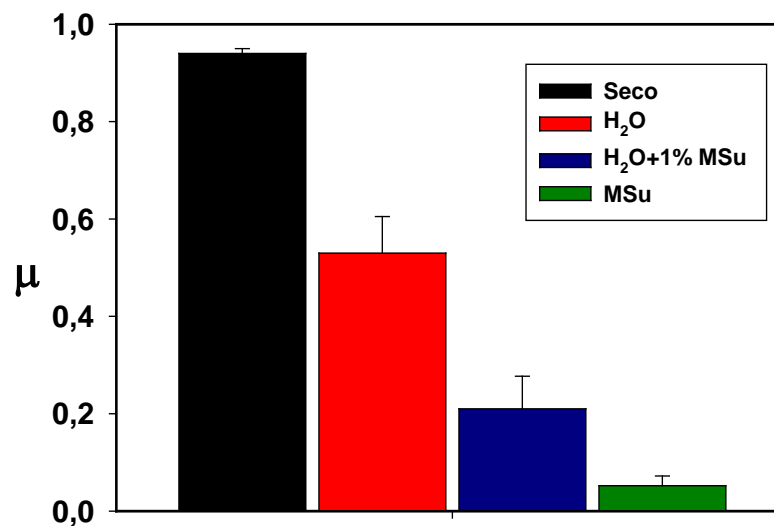


Figura 4.28. Valores medios de fricción en PMMA/AISI 316L con lubricación externa.

En cuanto a los resultados de desgaste, se puede comprobar en la figura 4.29, cómo cuando se utiliza como lubricante el agua pura o la disolución de LI en agua se produce un incremento de la tasa de desgaste del par PMMA/AISI 316L en relación al ensayo realizado en seco, de uno y dos órdenes de magnitud debido al efecto plastificante del agua en el PMMA, lo que aumenta la movilidad de las cadenas de polímero, induciendo así una mayor deformación y una huella de desgaste mayor. Por tanto, no es aconsejable utilizar lubricantes basados en agua en el caso del PMMA. El único lubricante que reduce la tasa de desgaste del par en seco es el líquido iónico puro (un 59,5%).

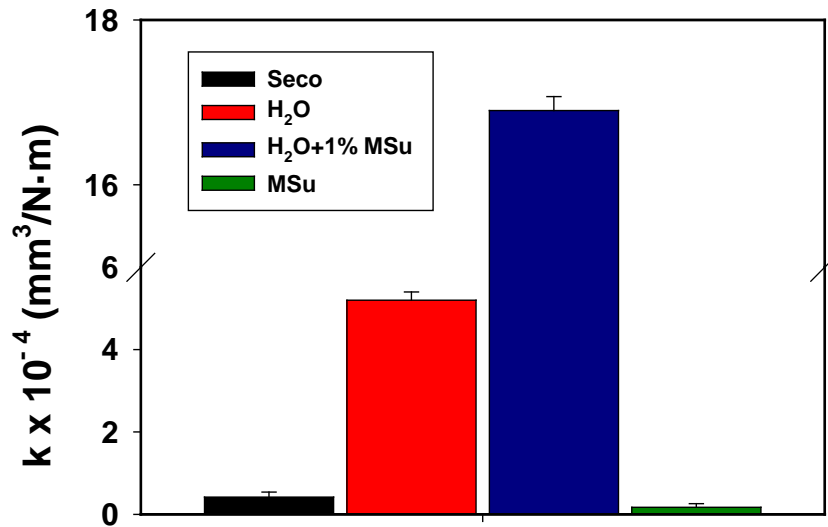


Figura 4.29. Resultados de desgaste en PMMA/AISI 316L con lubricación externa.

En la búsqueda bibliográfica realizada está descrito que en ensayos dinámicos, existe un movimiento de los segmentos de las cadenas del polímero en la zona de contacto con el agua, lo que indica que esta actúa como plastificante del PMMA, y por tanto justificaría que la tasa de desgaste correspondiente al ensayo lubricado con agua pura sea un orden de magnitud mayor que en seco. Por otra parte al añadir el líquido iónico al agua aumenta la constante dieléctrica relativa y la conductividad eléctrica de la disolución. La mayor interacción de los grupos polares del polímero con las moléculas de líquido iónico en disolución, incrementa la degradación del material, lo que origina un desgaste más severo.

Para este par PMMA/AISI 316L, se podría concluir que es el líquido iónico puro el lubricante que presenta un mejor comportamiento (menor fricción y desgaste) en las condiciones estudiadas.

Los mecanismos de desgaste se estudiaron mediante microperfilometría y microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 4.30, se comparan las huellas de desgaste obtenidas mediante microperfilometría.

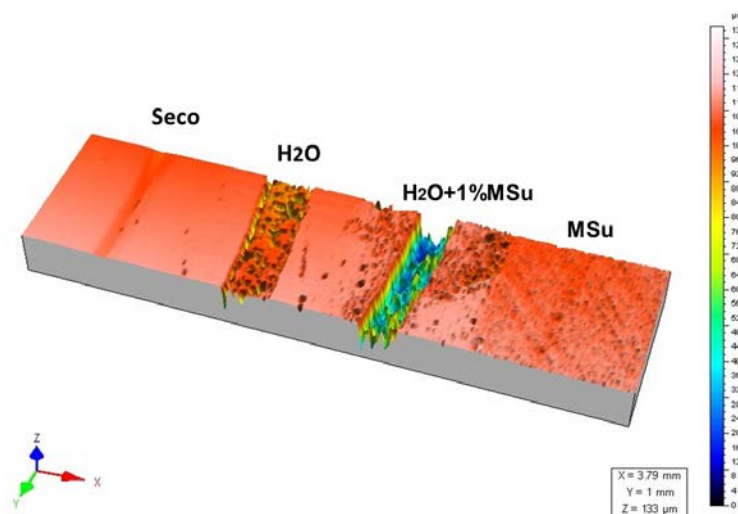


Figura 4.30. Vista 3D de las huellas de desgaste obtenidas mediante microperfilometría.

En las imágenes de la figura 4.31, obtenidas de las huellas de desgaste mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se pueden observar los mecanismos de desgaste que operan en cada caso. Con esta técnica se confirma lo observado mediante microperfilometría. La huella sobre el material en seco corresponde a un desgaste muy suave con un efecto de pulido (ironing). En el caso de los lubricantes que contienen agua, la zona por la que ha pasado el punzón de acero presenta un aspecto rugoso debido a la degradación causada por el lubricante.

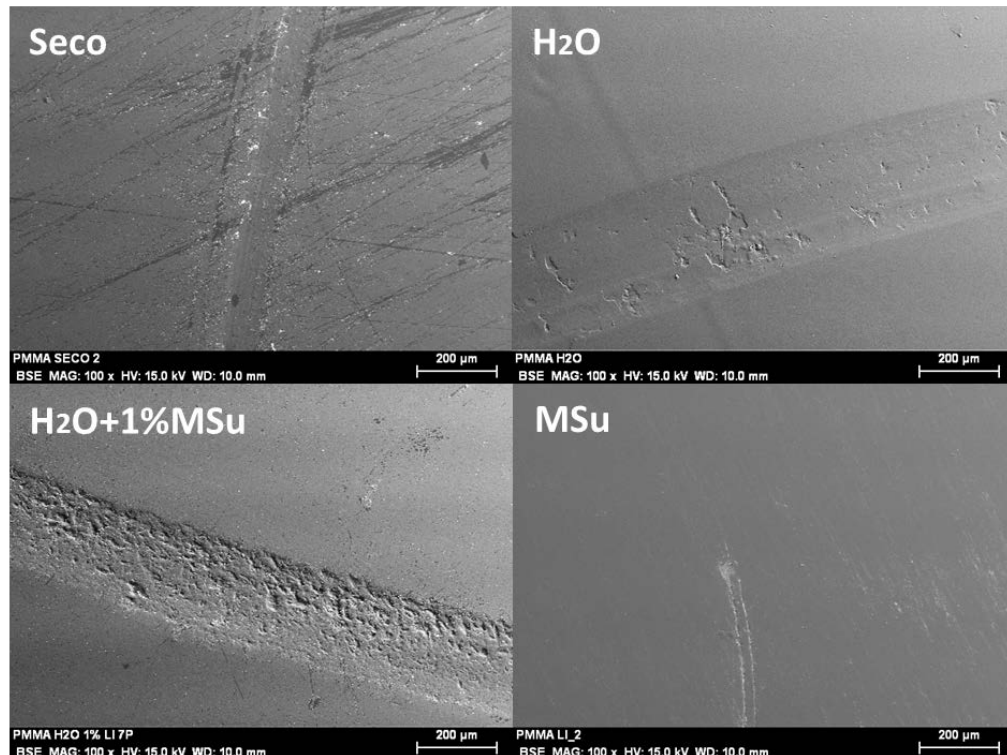


Figura 4.31. Micrografías electrónicas de las huellas de desgaste.

La de menor factor de desgaste corresponde al ensayo que se realiza utilizando como lubricante el líquido iónico puro, ya que apenas existe daño alguno en la superficie de la muestra.

4.2.4.1.2. Resultados de los ensayos de lubricación externa en ULTEM

En la tabla 4.12, se indican las condiciones de ensayo y los valores medios de los coeficientes de fricción y de las tasas de desgaste obtenidos, con sus desviaciones estándar entre paréntesis, para cada uno de los lubricantes utilizados en el contacto ULTEM/AISI 316L.

Tabla 4.12. Coeficientes de fricción y desgaste en ULTEM/AISI 316L

Carga: 0,98 N	Velocidad: 0,10 m/s	Distancia: 500 m
Lubricante	μ	k (mm ³ /N·m)
Seco	0,61 (0,03)	5,76 x 10 ⁻⁴ (1,2 x 10 ⁻⁵)
H ₂ O	0,49 (0,02)	2,20 x 10 ⁻⁴ (2,0 x 10 ⁻⁵)
H ₂ O+1%MSu	0,28 (0,06)	4,70 x 10 ⁻⁵ (1,7 x 10 ⁻⁵)
MSu	0,97 (0,02)	2,50 x 10 ⁻⁵ (0,9 x 10 ⁻⁵)

En las figuras 4.32 y 4.33 , se muestran los resultados comparativos de fricción.

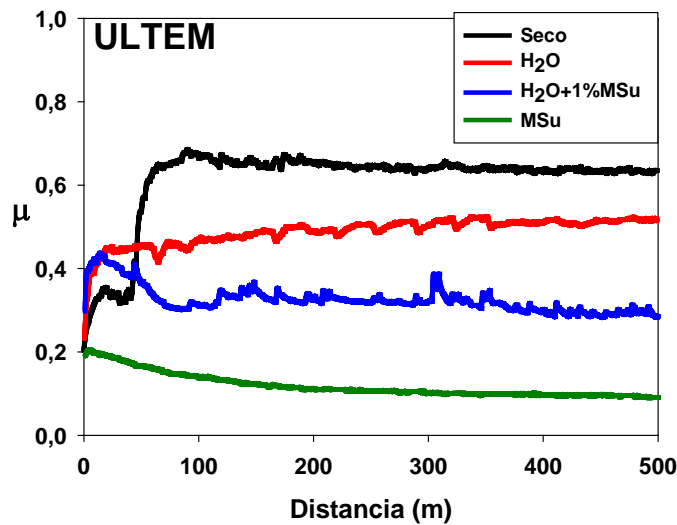


Figura 4.32. Variación de los valores del coeficiente de fricción con la distancia para los distintos lubricantes utilizados en ensayos sobre ULTEM.

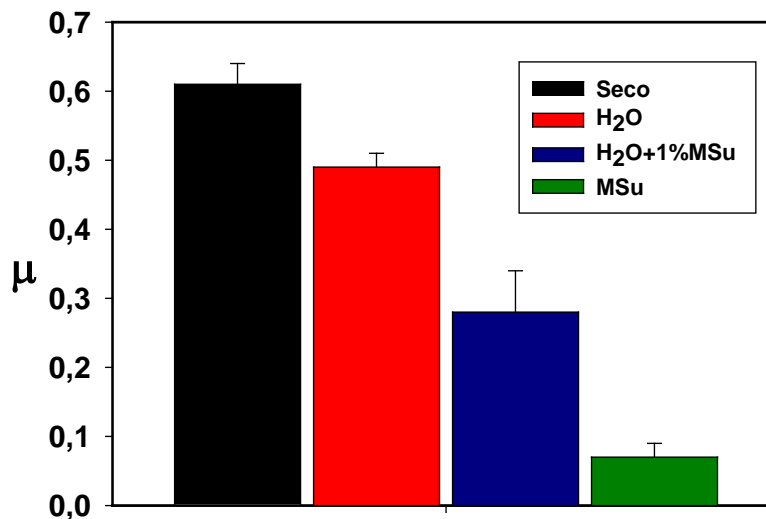


Figura 4.33. Valores medios de fricción en ULTEM/AISI 316L con lubricación externa.

Como se puede comprobar en la figura 4.33, si bien todos los lubricantes reducen la fricción en relación al ensayo realizado en seco, la máxima reducción del coeficiente de fricción, de un 88% se alcanza cuando se utiliza como lubricante el líquido iónico puro.

También, hay que destacar cómo la adición de tan solo un 1 % en peso de este líquido iónico al agua reduce la fricción un 43% respecto al ensayo realizado en seco.

En cuanto a los resultados de desgaste, también se puede comprobar en la figura 4.34, cómo aunque todos los lubricantes utilizados reducen la tasa de desgaste del par ULTEM/AISI 316L, las mayores reducciones (de un 91,8% y 95,7 %), se dan cuando se utilizan como lubricantes la disolución de MSu en agua y el MSu puro, respectivamente, por lo que se podría

concluir que ambos lubricantes son los que presentan un mejor comportamiento en las condiciones estudiadas.

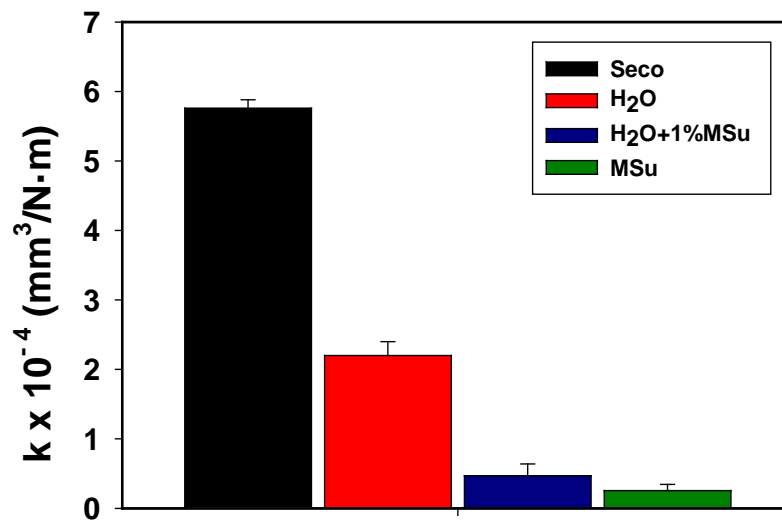


Figura 4.34. Resultados de desgaste en ULTEM/AISI 316L con lubricación externa.

En este caso y a diferencia de lo observado en el PMMA, aunque se consiguen reducciones para la fricción similares, las tasas de desgaste son más bajas, ya que no existe ningún efecto plastificante del agua sobre el ULTEM, dado que este material no absorbe agua.

Los mecanismos de desgaste se estudiaron con SEM y microperfilometría. En la imagen de la figura 4.35, se comparan las huellas de desgaste obtenidas mediante microperfilometría.

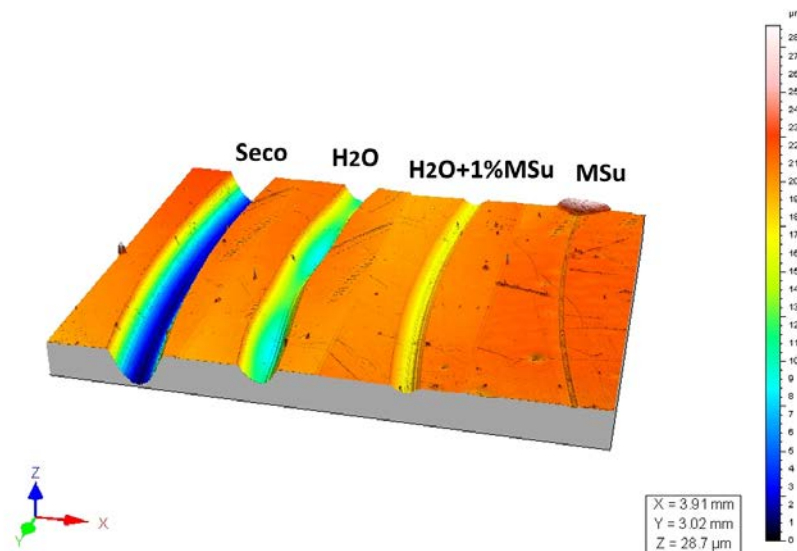


Figura 4.35. Vista 3D de las huellas de desgaste obtenidas mediante microperfilometría.

En las imágenes de la figura 4.36, obtenidas de las huellas de desgaste mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se pueden observar los mecanismos de desgaste.

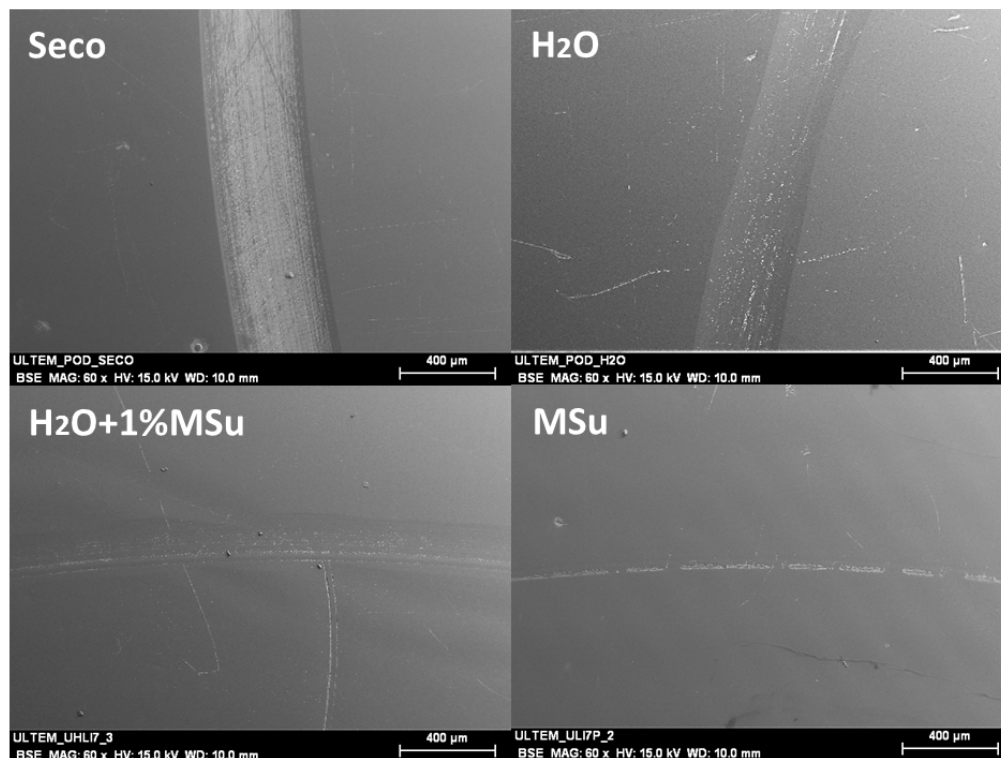


Figura 4.36. Micrografías electrónicas de las huellas de desgaste.

Con esta técnica se vuelve a confirmar lo observado mediante microperfilometría. Como se puede apreciar en la figura 4.36, las huellas que presentan los valores más bajos de desgaste se corresponden con los ensayos en los que se utiliza como lubricante el líquido iónico, ya sea puro o en disolución en agua, ya que como antes se señaló en el caso del ULTEM no existe ningún efecto plastificante del agua, y la presencia del líquido iónico tampoco produce degradación del polímero.

4.2.4.2. Ensayos de rayado

En este apartado se discutirán los resultados de los ensayos de multirayado realizados a la variedad de probetas descritas en el apartado 3.3.1.2. En las muestras de PMMA puro y modificadas con nanotubos de carbono obtenidas por distintos métodos, se evaluará la influencia de factores tales como el proceso de fabricación, calidad y estado inicial del material, concentración del aditivo y dirección del flujo de inyección, sobre la resistencia a la abrasión de nanocomposites de PMMA reforzados con nanofases de carbono.

Por último, se analizará la resistencia al rayado de discos y probetas de tracción de ULTEM puro obtenidas mediante moldeo por inyección. De la misma forma que en el PMMA se discutirá la influencia de la dirección del flujo de inyección.

4.2.4.2.1. Resistencia al rayado de discos comprimidos de PMMA

Influencia de la calidad y del estado inicial del material

En este apartado se comparan los resultados de los ensayos de multirayado realizados sobre discos de PMMA de Buehler obtenidos a partir de polvo (Buehler-polvo) y discos PMMA de Plexiglas obtenidos a partir de granza (Plexiglas-granza), mediante compresión.

Se realizaron un mínimo de tres ensayos para cada muestra en las mismas condiciones y se seleccionaron los datos de aquellos ensayos más parecidos a los valores medios. Las huellas correspondientes a estos ensayos, se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido.

Como se puede comprobar en las figuras 4.36, 4.37 y 4.38, los resultados son muy distintos dependiendo de la calidad del PMMA (Buehler o Plexiglas) utilizado y si los discos comprimidos se obtienen a partir de polvo o granza.

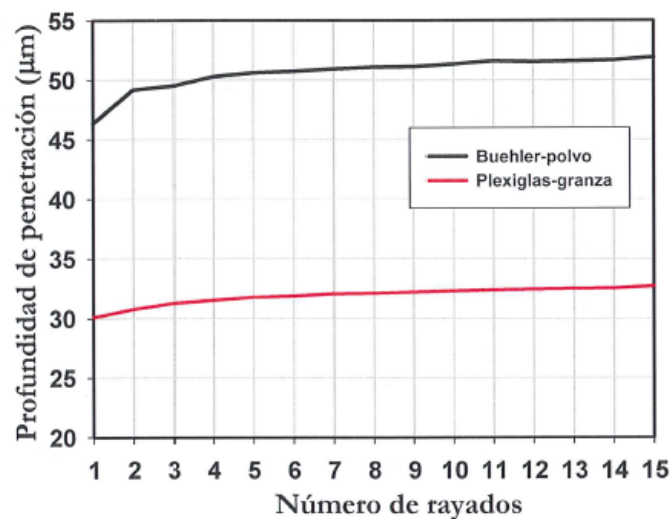


Figura 4.36. Profundidad de penetración en función del número de rayados (discos comprimidos de PMMA).

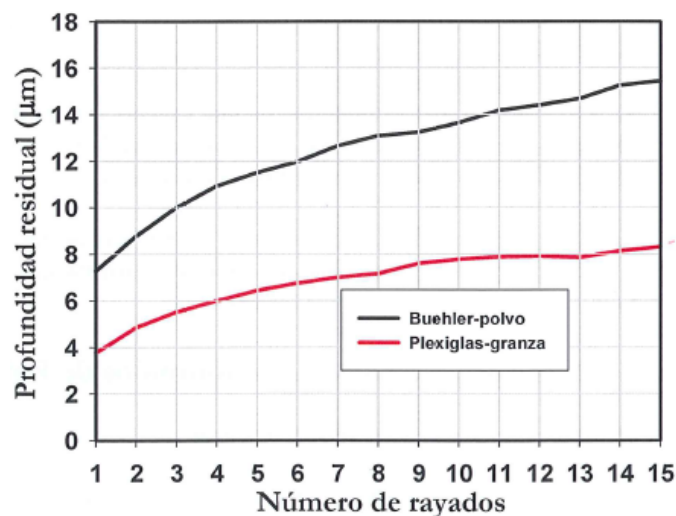


Figura 4.37. Profundidad residual en función del número de rayados (discos comprimidos de PMMA).

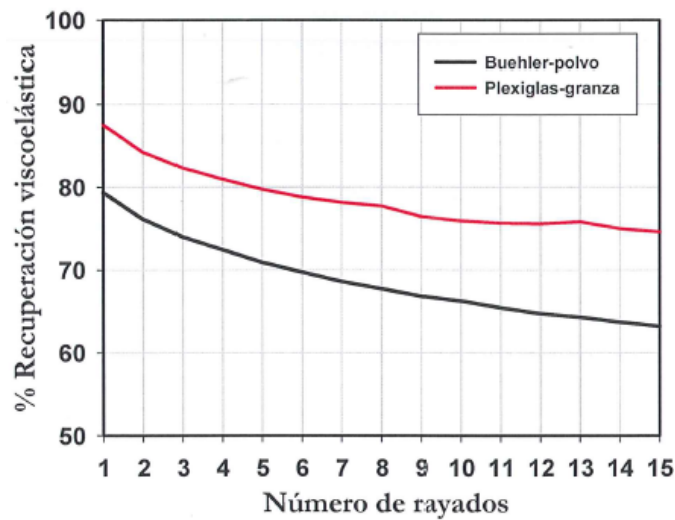


Figura 4.38. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados (discos comprimidos de PMMA).

De los dos materiales, el más resistente al desgaste de tipo abrasivo es la muestra de Plexiglas obtenida a partir de granza ya que presenta un daño menor. Tras los 15 rayados realizados, con respecto a los resultados obtenidos para el Buehler-polvo, en el Plexiglas-granza los valores de profundidad de penetración (Pd) (ver figura 4.36) y de profundidad residual (Rh) (ver figura 4.37) se reducen en un 37 y 46 % respectivamente, mientras que el porcentaje de recuperación viscoelástica (% R) se incrementa en un 18 % (figura 4.38).

En cuanto a los valores del coeficiente de fricción (figura 4.39), se observa un comportamiento distinto en las muestras. Mientras que en la muestra de Plexiglas-granza, tras aumentar en los tres primeros rayados se mantiene prácticamente constante durante los siete siguientes para aumentar ligeramente en los cinco últimos, en la muestra de Buehler-polvo, el coeficiente de fricción permanece prácticamente constante desde el inicio hasta el final.

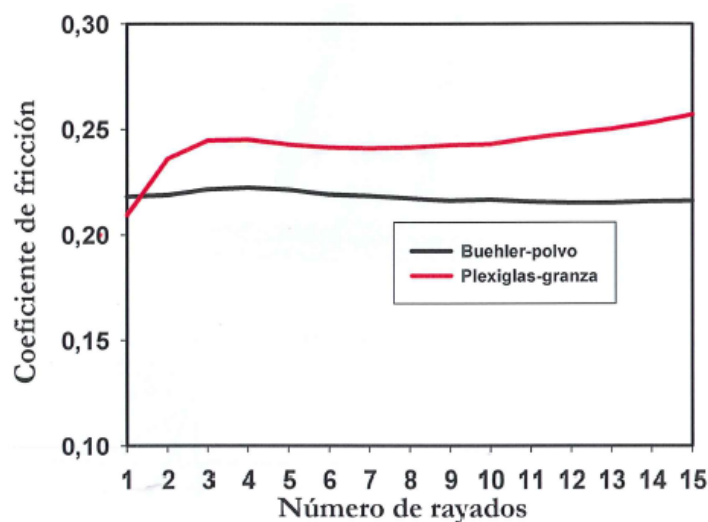


Figura 4.39. Evolución del coeficiente de fricción con el número de rayados (discos comprimidos de PMMA).

Como se puede comprobar en las micrografías SEM (Figura 4.40) correspondientes a las huellas obtenidas tras los ensayos de multirayado realizados, los discos de Plexiglas (Figura 4.40b) obtenidos a partir de granza mediante compresión presentan un daño superficial menor que las muestras de Buehler obtenidas a partir de polvo (Figura 4.40a), ya que en estas últimas se observa una mayor profundidad del surco con deformación plástica en los bordes y arranque de partículas.

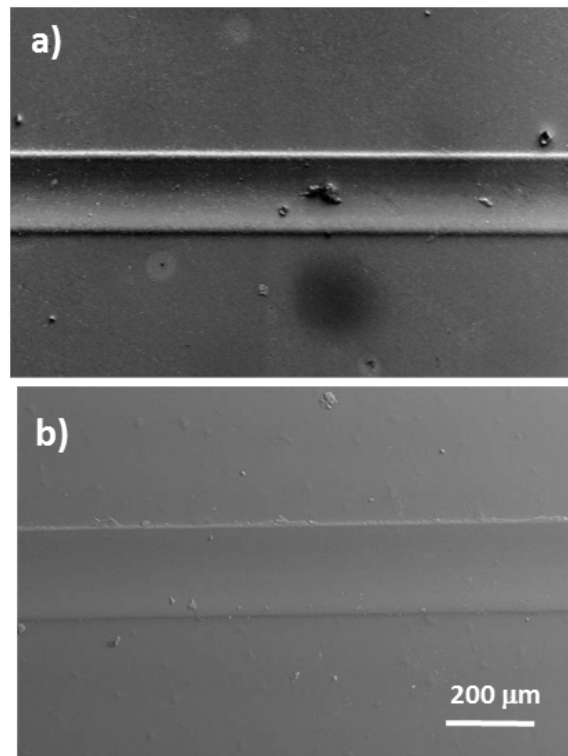


Figura 4.40. Micrografías SEM ($\times 100$) de las huellas después de 15 rayados en: a) Buehler-polvo y b) Plexiglas-granza.

Influencia de la calidad del material

Para analizar exclusivamente la calidad del material, se prepararon discos comprimidos de Plexiglas a partir de granza previamente molida (Plexiglas-polvo) para comparar los resultados con los obtenidos para los discos de Buehler-polvo, presentados anteriormente.

Los discos se prepararon en idénticas condiciones que los de Plexiglas-granza y se realizaron tres ensayos de multirayado en las mismas condiciones (15 rayados y 5 N), obteniendo los resultados que se muestran en las figuras 4.41, 4.42 y 4.43.

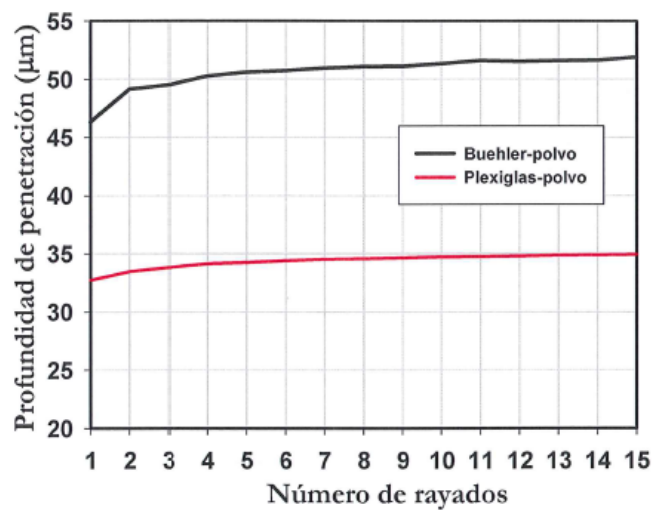


Figura 4.41. Profundidad de penetración en función del número de rayados.

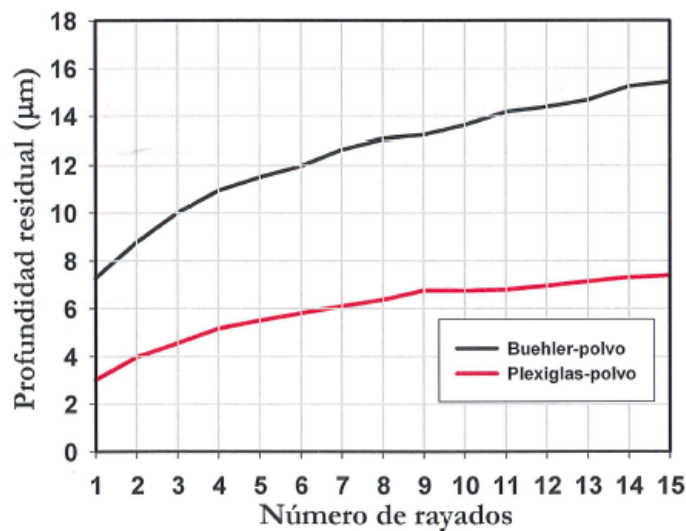


Figura 4.42. Profundidad residual en función del número de rayados.

Como se puede ver en las figuras 4.41 y 4.42, se confirma la influencia de la calidad del material, ya que de los resultados obtenidos en los discos comprimidos preparados en las mismas condiciones, el PMMA de la calidad Plexiglas presenta mayor resistencia al rayado que el de Buehler.

Los resultados obtenidos son similares a los presentados anteriormente, ya que los valores de profundidad de penetración (Pd) y profundidad residual (Rh) se reducen en un 32 y 52 % respectivamente, mientras que el porcentaje de recuperación viscoelástica (% R) se incrementa en un 25 % (figura 4.43).

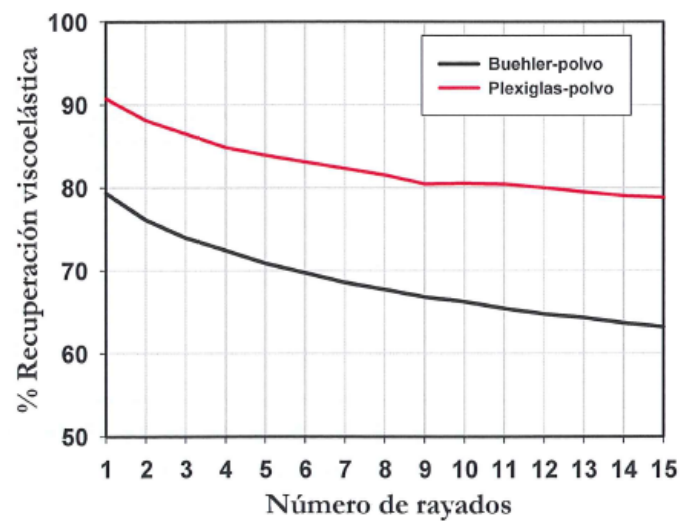


Figura 4.43. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados.

En cuanto a los valores del coeficiente de fricción (figura 4.44), se puede ver cómo aunque en el Plexiglas aumenta suavemente en los rayados iniciales, en ambas calidades los valores de fricción son similares a partir del noveno rayado.

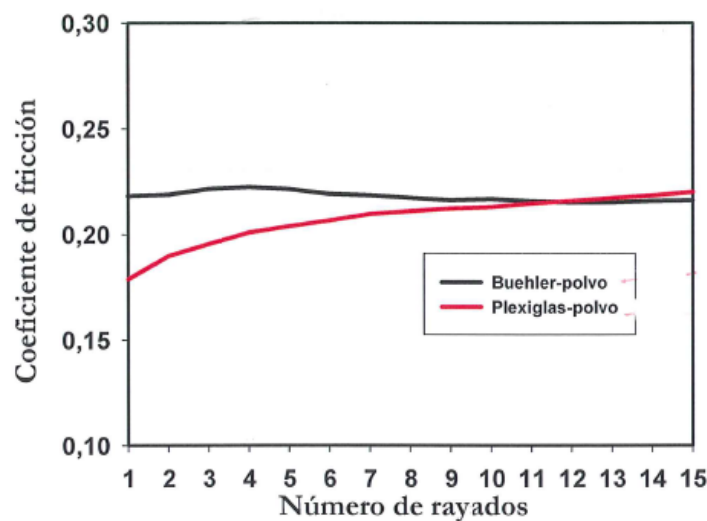


Figura 4.44. Evolución del coeficiente de fricción con el número de rayados.

Por último, para ilustrar las diferencias en los comportamientos, después de metalizar las muestras con oro, se han obtenido imágenes de las huellas de rayado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Como se puede observar en la figura 4.45, el PMMA de la calidad Plexiglas presenta mayor resistencia al rayado que el de Buehler, ya que como se puede apreciar, después de 15 rayados presenta un menor daño final, con una superficie de rayado pulida, que no produce arranque significativo de material.

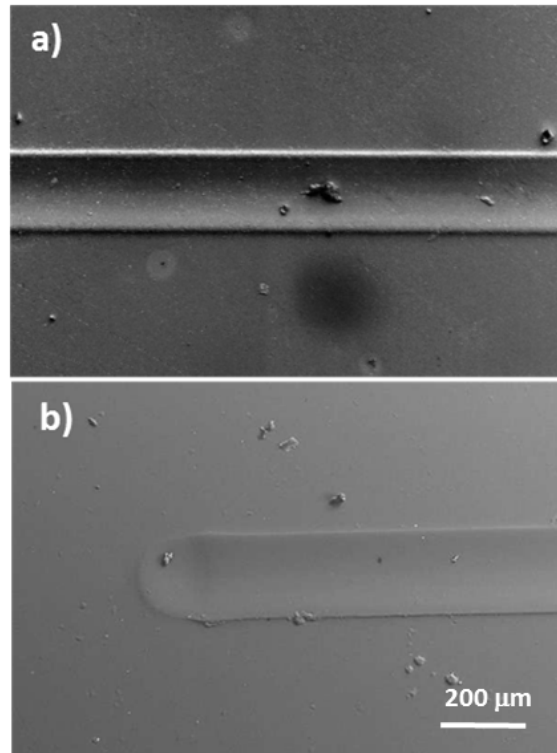


Figura 4.45. Micrografías SEM ($\times 100$) de las huellas después de 15 rayados en:
a) Buehler-polvo y b) Plexiglas-polvo.

Influencia del estado inicial del material

Para analizar la posible influencia del estado inicial del material sobre la resistencia al rayado del PMMA puro, se compararon los resultados obtenidos en los discos comprimidos de Plexiglas preparados a partir de granza (Plexiglas-granza) o a partir de granza molida (Plexiglas-polvo).

Como se puede comprobar en las figuras 4.46, 4.47 y 4.48, el comportamiento de los discos comprimidos en los ensayos de multirayado es independiente de que se obtengan a partir de polvo o en forma de granza, ya que apenas existen diferencias en los resultados obtenidos. En todo caso, el preparado a partir de granza molida (polvo) sufre un daño menor (Rh un 11 % menor), tras los 15 rayados.

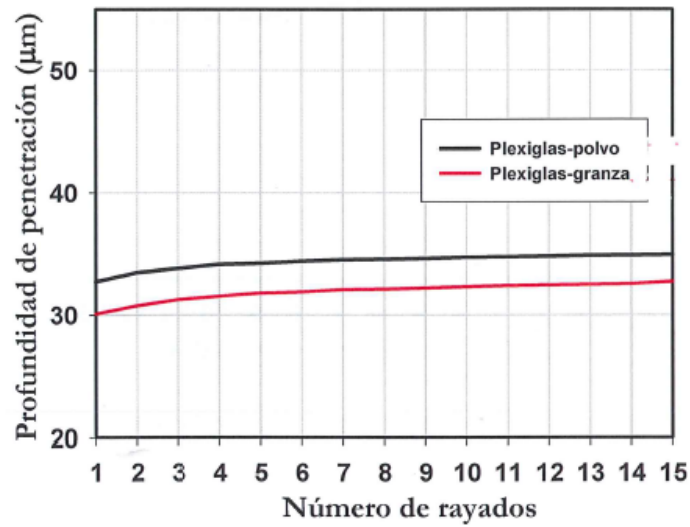


Figura 4.46. Profundidad de penetración en función del número de rayados.

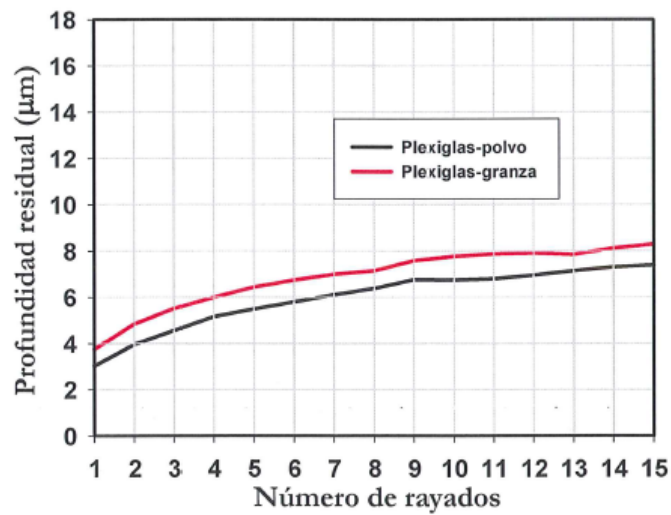


Figura 4.47. Profundidad residual en función del número de rayados.

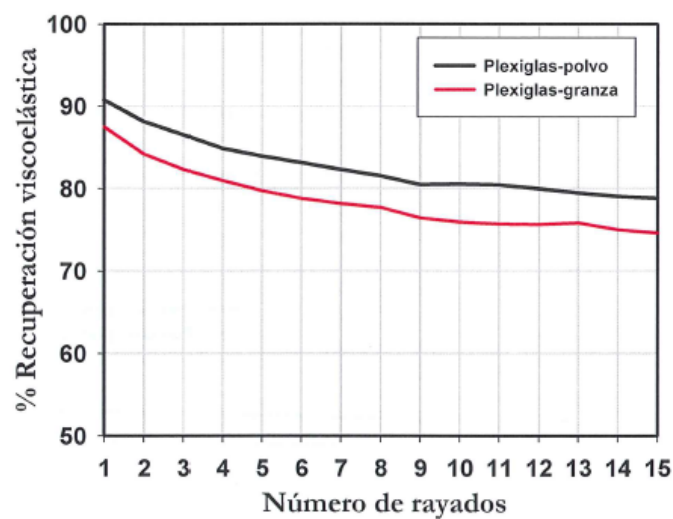


Figura 4.48. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados.

En las micrografías obtenidas de las huellas de rayado mediante microscopía SEM (Figura 4.49) se confirma la escasa influencia del estado inicial del material (polvo o granza) sobre la resistencia al desgaste de tipo abrasivo del PMMA de la calidad Plexiglas, ya que el daño final es muy similar en ambos casos.

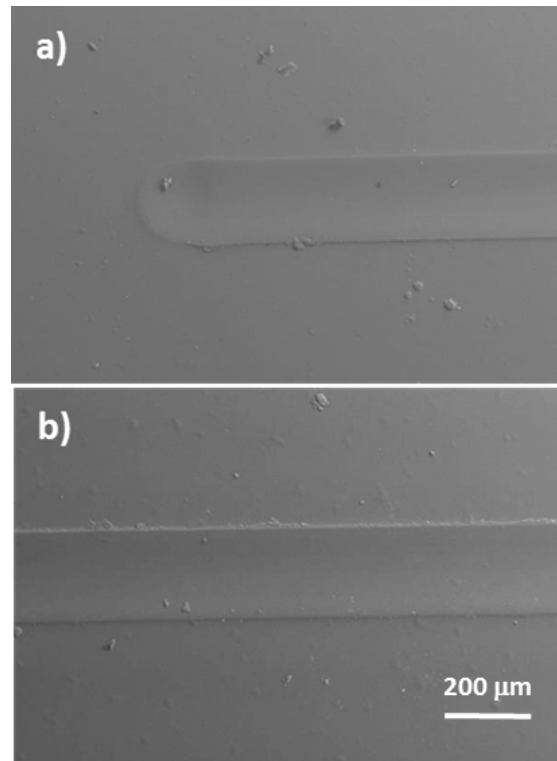


Figura 4.49. Micrografías SEM ($\times 100$) de las huellas después de 15 rayados en: a) Plexiglas-polvo; b) Plexiglas-granza.

Influencia de la adición de nanotubos de carbono

Para estudiar el efecto de la adición de nanotubos de carbono sobre la resistencia al rayado del PMMA (Plexiglas) se prepararon discos mediante compresión tanto de dispersiones de PMMA con un 1 % en peso de NT, como de PMMA puro.

Tal y como se recoge en el Apartado 3.3.1.2.2, los discos de PMMA puro se prepararon a partir de granza pura extruida y molida. De la dispersión se prepararon discos bicapa, depositando en el fondo del molde PMMA puro molido y encima PMMA+1%NT previamente extruido y molido. Ambas muestras se prepararon en idénticas condiciones.

Se realizaron ensayos de multirayado en las mismas condiciones (15 rayados y 5 N) sobre ambas caras de la muestra bicapa (Bicapa-NT y Bicapa-Puro) y sobre la muestra pura (Puro).

Como se puede comprobar en la figura 4.50, se obtienen idénticos resultados tanto en el disco del PMMA puro como en la cara de PMMA puro del disco bicapa. Sin embargo, en la cara del disco bicapa donde están los NT se reduce considerablemente la profundidad de penetración, lo que podría atribuirse al valor de dureza que es ligeramente superior al del polímero puro (ver tabla 4.8).

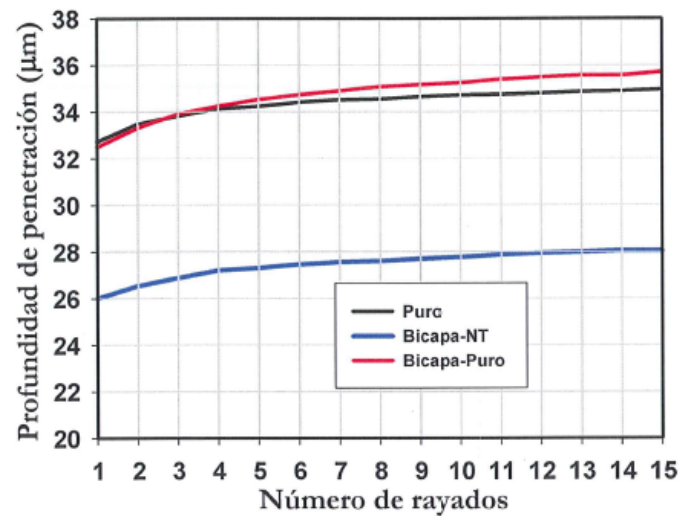


Figura 4.50. Profundidad de penetración en función del número de rayados.

En cuanto a la figura 4.51, donde se representa la profundidad residual en función del número de rayados, se confirma un comportamiento idéntico en el PMMA puro como en la cara de PMMA puro del disco bicapa. Sin embargo, en la cara del disco bicapa modificado con los NT se comprueba cómo los valores de la Rh son ligeramente inferiores a los de la cara de PMMA puro, desde el inicio hasta el final del ensayo.

Tras los 15 rayados, la cara que presenta un menor daño final permanente es la que contiene el nanocomposite modificado con el 1 % de NT, aunque la reducción de la profundidad residual con respecto a la cara de PMMA puro sea solo del 4,25 %.

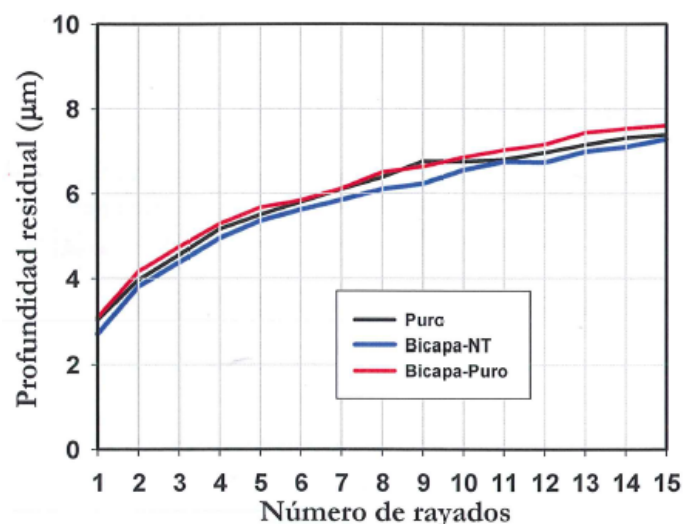


Figura 4.51. Profundidad residual en función del número de rayados.

Sin embargo, si se examinan las micrografías SEM de las huellas de rayado (figura 4.52), apenas se observan diferencias, ya que como se puede comprobar las huellas en ambos casos son muy parecidas.

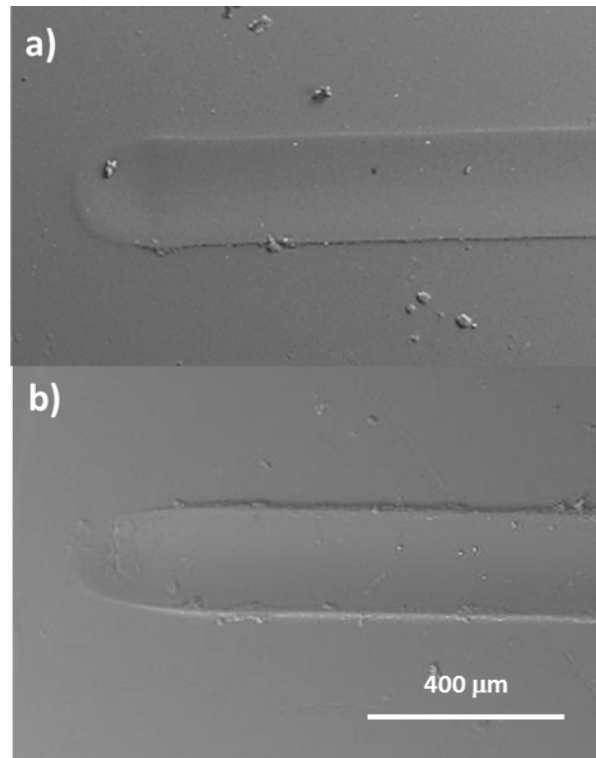


Figura 4.52. Micrografías SEM ($\times 60$) de las huellas después de 15 rayados en muestras bicapa obtenidas mediante compresión: a) Cara PMMA puro; b) Cara PMMA+1%NT.

En la figura 4.53, donde se muestra cómo varía el porcentaje de recuperación en función del número de rayados para ambas probetas, se puede comprobar que el que más recupera es el PMMA puro.

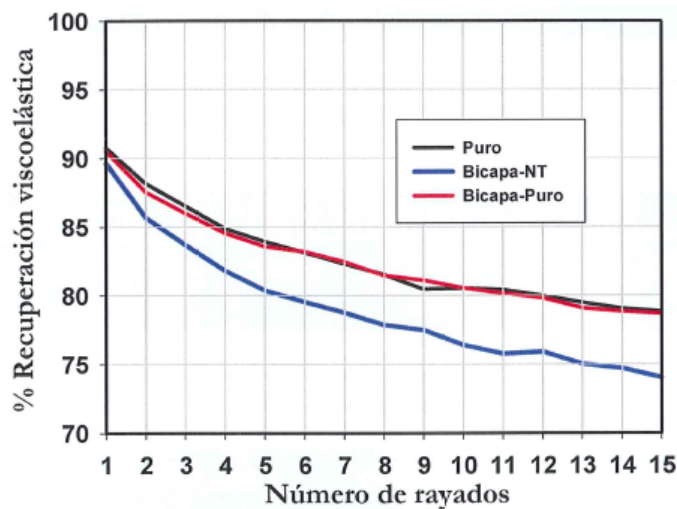


Figura 4.53. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados.

Con respecto a los valores de la fricción en función del número de rayados para ambas probetas (figura 4.54), se puede comprobar cómo mientras en el PMMA puro los valores de fricción van aumentando con los sucesivos rayados, en el caso de la cara modificada con los nanotubos, tras los primeros rayados en donde los valores se reducen ligeramente, estos se

mantienen prácticamente constantes hasta el final del mismo con una reducción del 18 % con respecto al PMMA puro, lo que podría deberse al efecto autolubricante de los nanotubos de carbono.

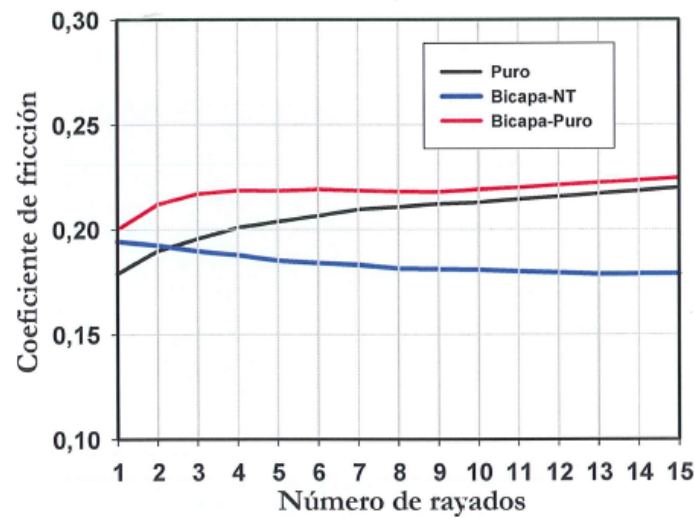


Figura 4.54. Evolución del coeficiente de fricción con el número de rayados.

Los resultados concuerdan con los obtenidos previamente por el Grupo de Investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la UPCT, utilizando discos comprimidos de PMMA y de la dispersión PMMA+1%NT de la calidad Buehler preparados a partir de polvo, aunque no los valores de Pd, Rh y %R, lo que podría atribuirse a la calidad del PMMA (Buehler VS Plexiglas).

Influencia de la concentración del aditivo (NT)

Como se comentó en el apartado 3.3.1.2.2, se han preparado muestras homogéneas de PMMA puro y de nuevas dispersiones con diferentes contenidos en peso de NT en PMMA, a partir de granzas (de PMMA puro y de la dispersión de PMMA+1%NT), previamente extruidas y molidas.

En la figura 4.55 se muestra la profundidad de penetración en función del número de rayados para los nuevos nanocomposites con distintos contenidos de nanotubos de carbono. Podemos observar cómo todos los nanocomposites presentan valores de Pd inferiores a los de la muestra pura, lo que podría atribuirse al valor de dureza del PMMA puro, que es ligeramente inferior al de las muestras modificadas.

Por otra parte, también se puede comprobar cómo la profundidad de penetración se reduce conforme aumenta el contenido de nanotubos en las muestras modificadas, y cómo las muestras PMMA+0,5%NT y PMMA+1%NT presentan un comportamiento muy similar, con una reducción del 37,2% con respecto al PMMA puro, tras los 15 rayados

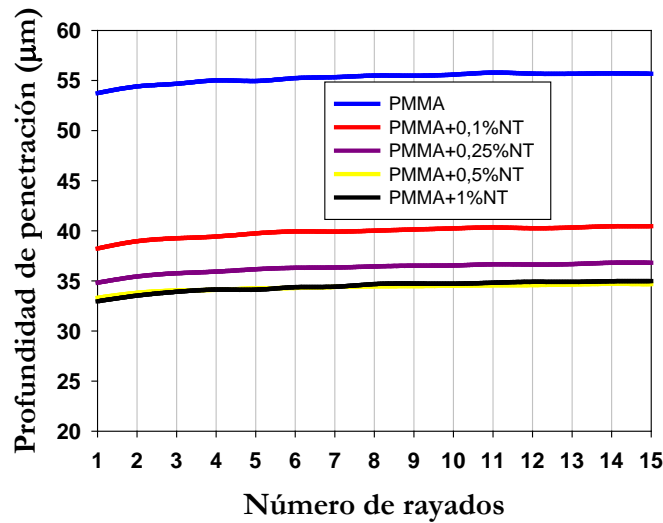


Figura 4.55. Profundidad de penetración en función del número de rayados en las muestras estudiadas.

En la figura 4.56, donde se representa la profundidad residual en función del número de rayados para cada uno de los materiales, se puede comprobar cómo los valores de R_h se reducen conforme aumenta el contenido de nanotubos en las muestras modificadas, y de manera similar a los valores de penetración, comentados anteriormente, las muestras PMMA+0,5%NT y PMMA+1 %NT presentan un comportamiento muy similar.

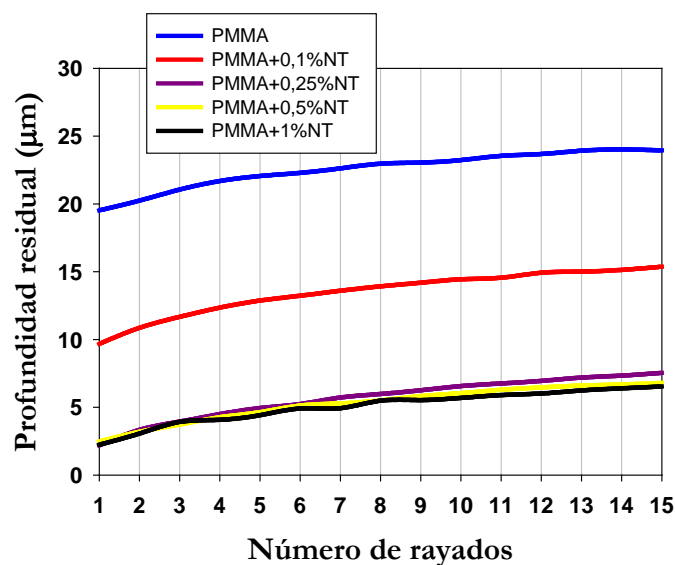


Figura 4.56. Profundidad residual en función del número de rayados en las muestras estudiadas.

Como se puede comprobar en las micrografías SEM (Figura 4.57) correspondientes a las huellas obtenidas tras los ensayos realizados, la adición de los nanotubos de carbono reduce el daño final superficial. Mientras que en el nanocomposite apenas se observa arranque de material producido por el desplazamiento del indentador, en la huella correspondiente a PMMA puro aparecen un gran número de partículas de desgaste.

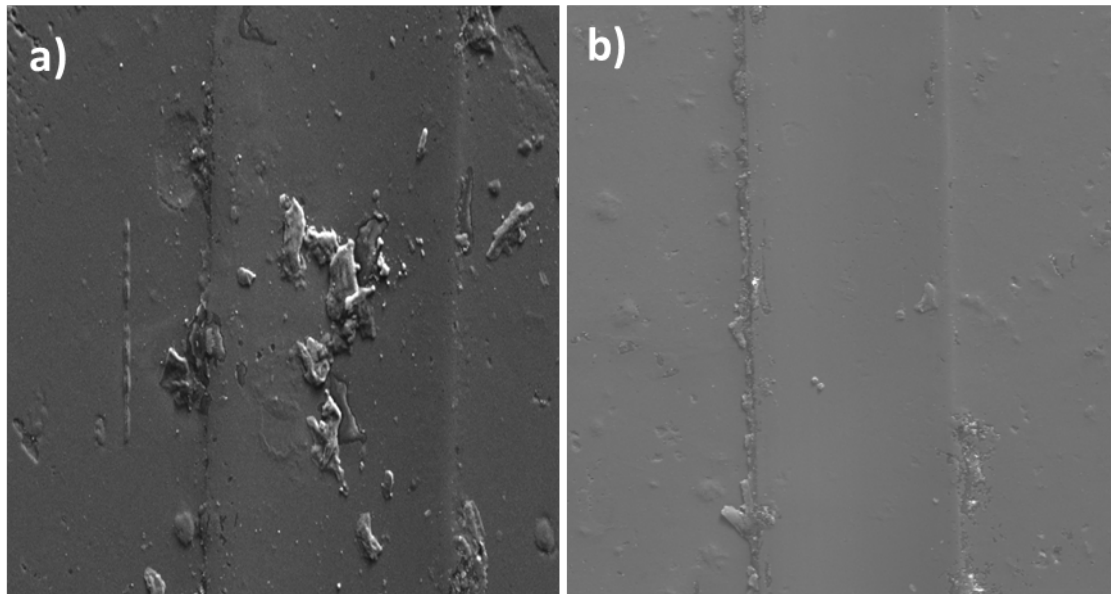


Figura 4.57. Micrografías SEM ($\times 130$) de las huellas después de 15 rayados en muestras homogéneas obtenidas mediante compresión: a) PMMA puro; b) PMMA+1%NT.

En la figura 4.58, se representa la variación de los valores de profundidad residual tras 15 rayados, en función del contenido en peso de nanotubos de carbono presentes en los nanocomposites de PMMA. Como se puede comprobar, existe una concentración crítica de nanotubos de carbono, en torno al 0,25% en peso, por encima de la cual apenas se consiguen mejoras sustanciales en cuanto a la resistencia al desgaste de tipo abrasivo para estos nanocomposites de PMMA.

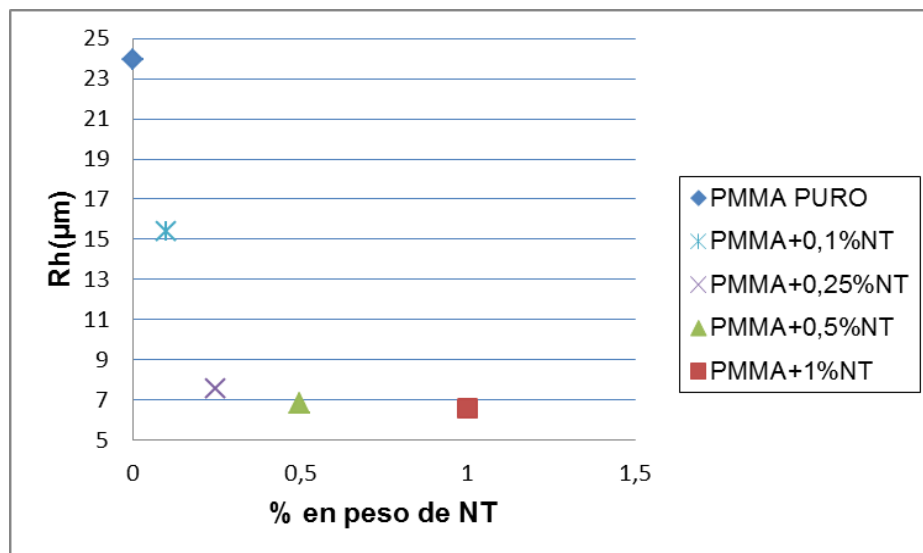


Figura 4.58. Profundidad residual después de 15 rayados en función del contenido de nanotubos.

Tras los 15 rayados, el material que presenta un menor daño final permanente es el nanocomposite PMMA+1%NT, con una reducción de la profundidad residual de un 70,35% con respecto al PMMA puro, por lo que se podría decir que la adición de NT al PMMA aumenta la resistencia al desgaste de tipo abrasivo del PMMA.

En la figura 4.59, se muestra el porcentaje de recuperación en función del número de rayados para los materiales estudiados. Como se puede observar, el que menos recupera es el PMMA puro, y a medida que aumenta el % en peso de NT en el PMMA, aumenta el porcentaje de recuperación viscoelástica, siendo nuevamente la dispersión con un 1 % de NT la que presenta el mejor comportamiento.

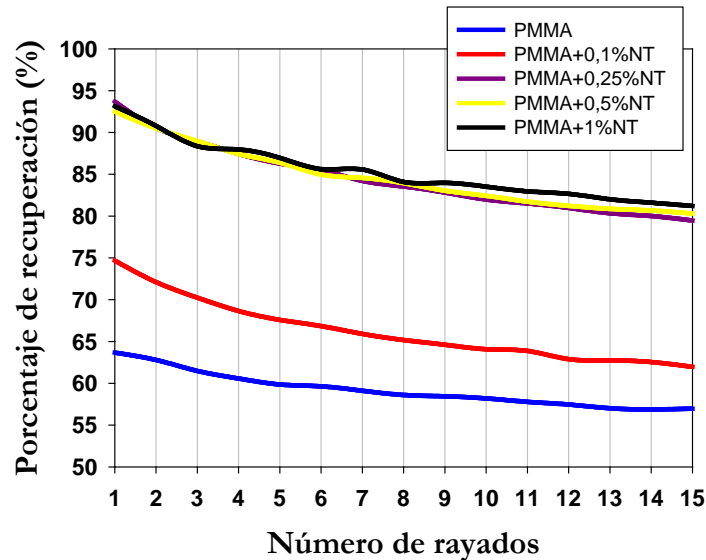


Figura 4.59. Porcentaje de recuperación en función del número de rayados en las muestras estudiadas.

Con respecto a los valores de fricción en función del número de rayados para los materiales estudiados (figura 4.60), se puede comprobar cómo los nanocomposites presentan una fricción menor que el PMMA puro, siendo nuevamente el PMMA+ 1 %NT el que en mayor medida reduce los valores de fricción con respecto al PMMA puro, lo que podría deberse al efecto autolubricante de los nanotubos de carbono.

También se puede observar cómo mientras en las muestras PMMA+0,5%NT y PMMA+ 1 %NT los valores de fricción se mantienen prácticamente constantes a partir de los primeros rayados iniciales hasta el final de los ensayos, en el resto de materiales estudiados los valores de fricción varían con el número de rayados.

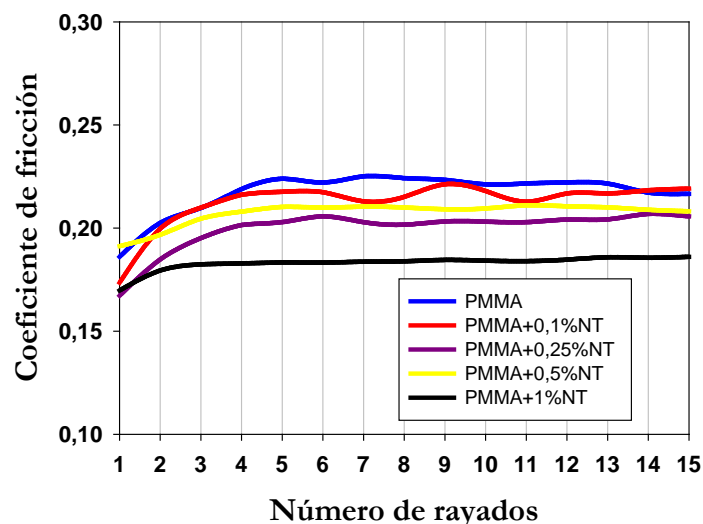


Figura 4.60. Coeficiente de fricción en función del número de rayados en las muestras estudiadas.

Además del estudio de las huellas de rayado realizado mediante microscopía SEM, se analizaron los mecanismos que operan en cada caso mediante perfilometría.

Como se puede comprobar en la imagen de la topografía superficial de las huellas obtenidas (Figura 4.61), aunque todas las muestras presentan un daño similar, esto es, el área del surco es prácticamente igual a la suma de las áreas de los picos producidas por la deformación plástica, cuando se analizan los valores obtenidos del estudio de los perfiles medios extraídos de las huellas (Figura 4.62) que se muestran en la tabla 4. 13, se puede comprobar que el daño final (la Rh) es algo menor en el nanocomposite que contiene el 1% en peso de NT, lo que confirma los resultados antes comentados.

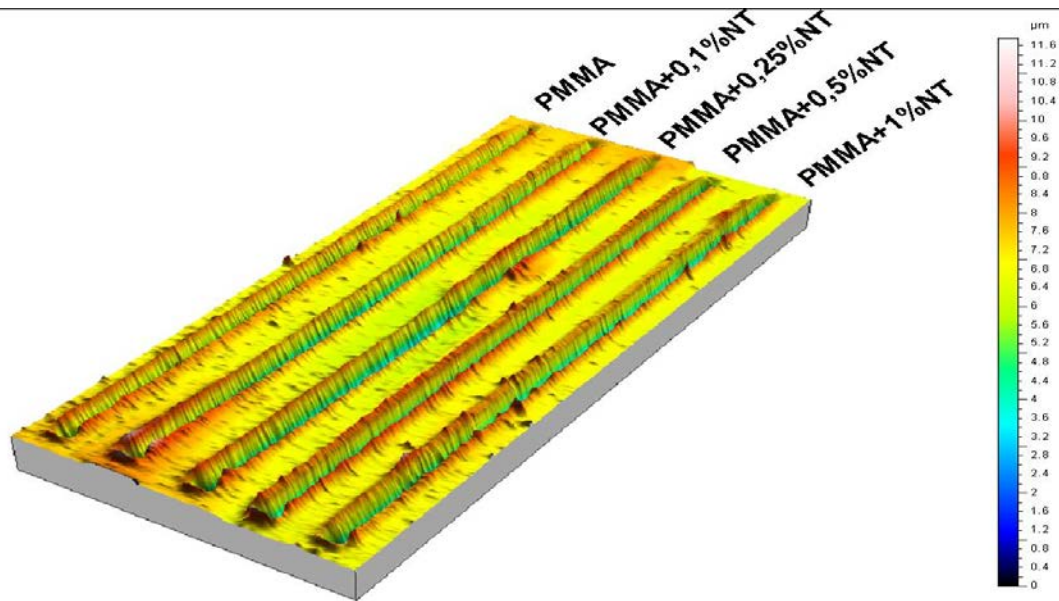


Figura 4.61. Vista 3D de las huellas después de 15 rayados obtenidas por microperfilometría.

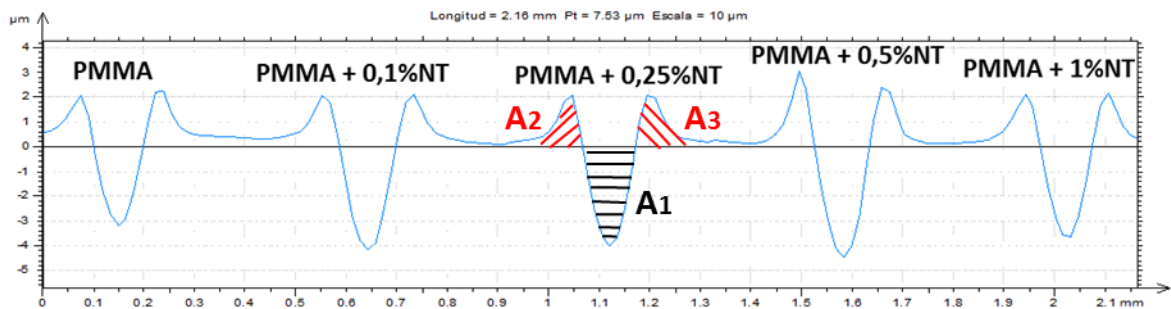


Figura 4.62. Perfiles medios de las huellas después de 15 rayados obtenidos por microperfilometría.

Tabla 4.13. Datos obtenidos de los perfiles medios de las huellas.

Material	Profundidad máx.(μm)	Altura máx.(μm)	A1 (μm ²)	(A2+A3) (μm ²)	Área [A1-(A2+A3)]
PMMA	3,48	2,24	275	175	100
PMMA+0,1%NT	4,23	2,08	304	194	110
PMMA+0,25%NT	4,07	2,05	274	184	90
PMMA+0,5%NT	4,53	3	322	224	98
PMMA+1%NT	3,65	2,16	241	186	55

4.2.4.2.2. Resistencia al rayado de discos inyectados de PMMA

Influencia de la calidad y del estado inicial del material (molido o granza)

Tras comprobar el efecto de la calidad del material en los discos comprimidos se procedió a comparar el comportamiento al rayado de las muestras de PMMA inyectadas de las dos calidades (Buehler y Plexiglas).

Como ya se comentó, los discos de Buehler se prepararon a partir de polvo mediante extrusión e inyección. Los discos de Plexiglas se prepararon a partir de granza por inyección. Las condiciones de inyección fueron idénticas en ambos casos.

En las figuras 4.63, 4.64 y 4.65, se muestran los resultados de rayado obtenidos en los ensayos realizados sobre las muestras analizadas. Cuando se comparan los resultados de los discos inyectados, se puede comprobar que también en este caso existe una clara influencia en la calidad del material, siendo el Plexiglas el que presenta mayor resistencia al rayado, de la misma manera que en los discos obtenidos por compresión.

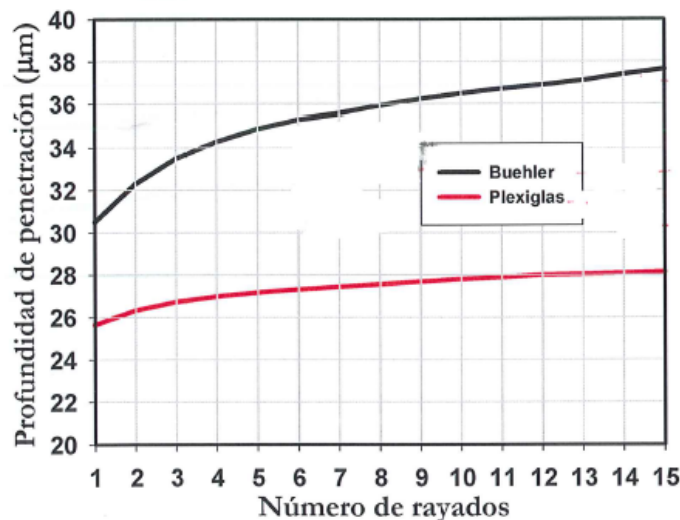


Figura 4.63. Profundidad de penetración en función del número de rayados.

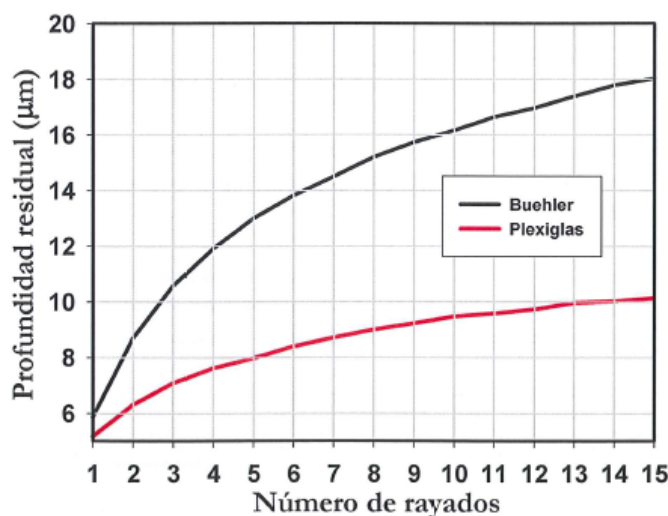


Figura 4.64. Profundidad residual en función del número de rayados.

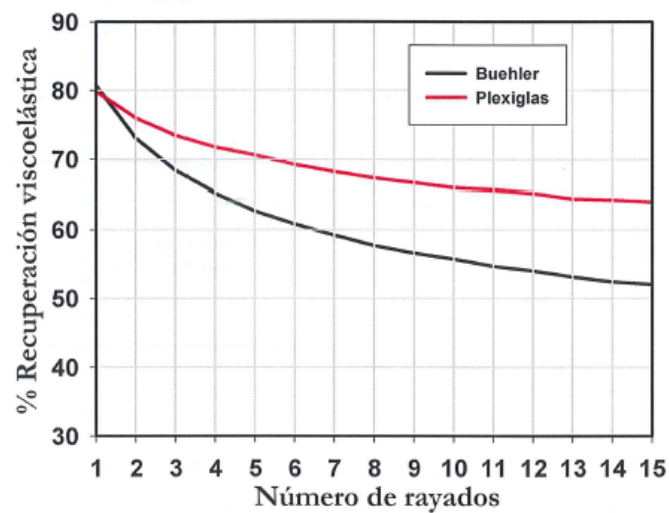


Figura 4.65. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados.

Como se puede comprobar en las micrografías SEM (Figura 4.66) correspondientes a las huellas obtenidas tras los ensayos realizados, los discos de Plexiglas obtenidos a partir de granza mediante inyección presentan una mayor resistencia al desgaste de tipo abrasivo.

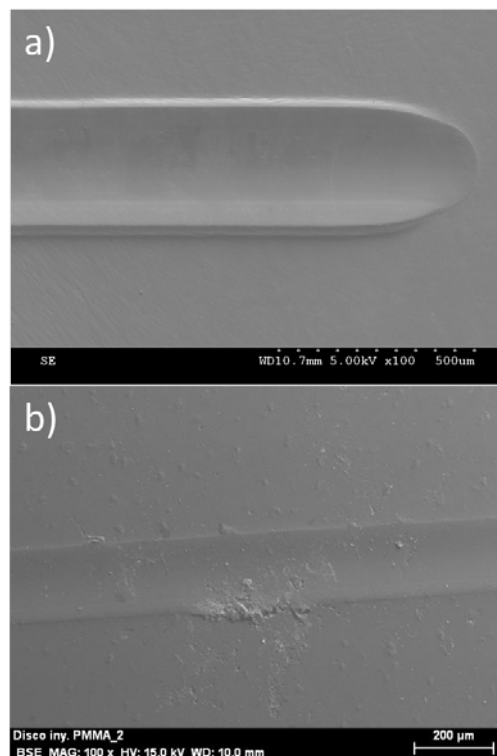


Figura 4.66. Micrografías SEM (x100) de las huellas después de 15 rayados en discos inyectados de PMMA: a) Buehler; b) Plexiglas.

Si se analiza el tipo de mecanismo, se comprueba que existe una extensa deformación plástica en PMMA Buehler (Figura 4.66a), mientras que Plexiglas (Figura 4.66b) presenta degradación superficial con poros e inicio de grietas en algunas zonas.

Influencia del proceso de fabricación (compresión e inyección)

En este apartado se comparan los resultados obtenidos en los ensayos de multirayado realizados a los discos de Plexiglas obtenidos a partir de granza mediante compresión o inyección.

Como se puede comprobar en las figuras 4.67 y 4.68; ambas muestras presentan un comportamiento similar, pues las diferencias son poco significativas. En todo caso, el disco obtenido por compresión presenta un menor daño final que el obtenido por inyección.

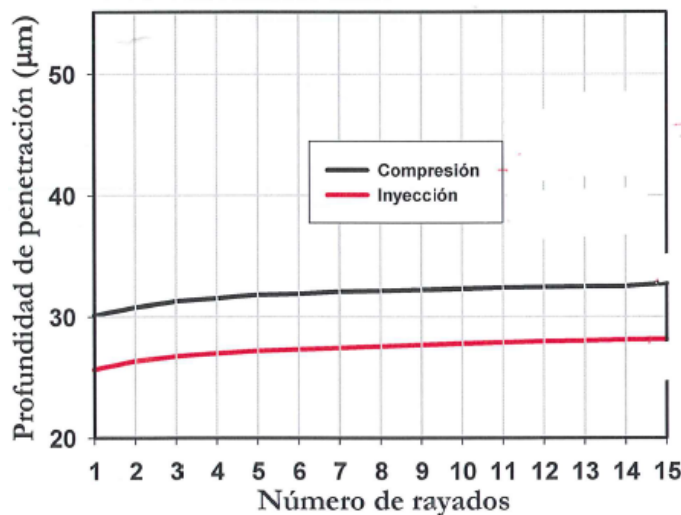


Figura 4.67. Profundidad de penetración en función del número de rayados.

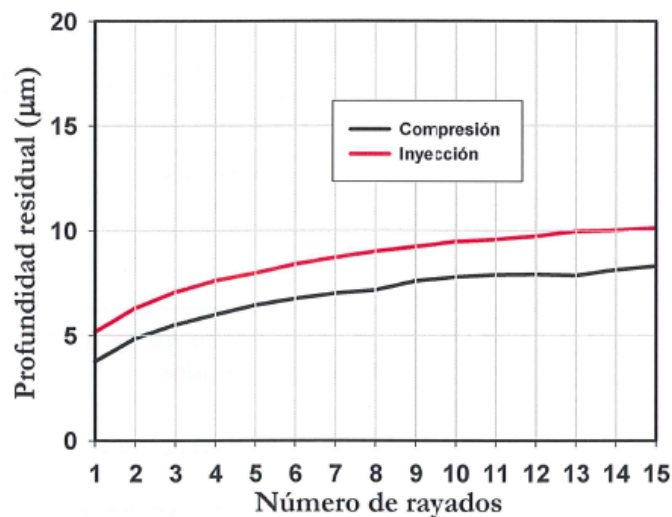


Figura 4.68. Profundidad residual en función del número de rayados (discos de Plexiglas, granza).

Las micrografías SEM de las huellas de rayado (Figura 4.69), confirman que el daño final observado en los discos obtenidos mediante compresión es ligeramente menor que en los obtenidos mediante inyección, aunque en estos últimos se observan zonas de degradación del material ya descritas en la Figura 4.66.

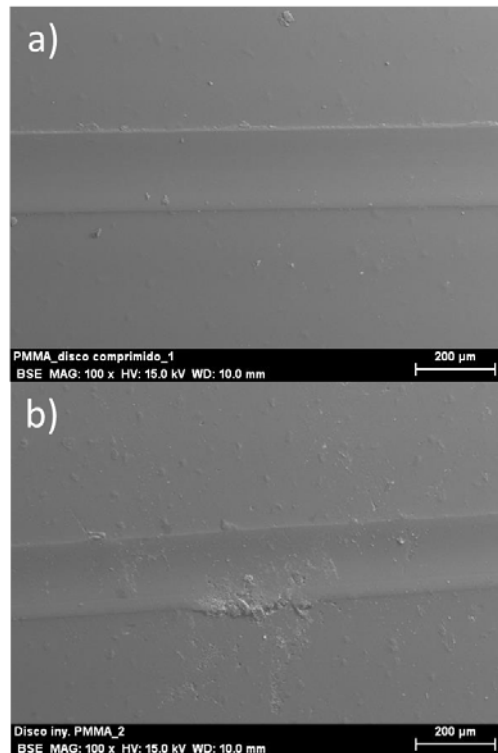


Figura 4.69. Micrografías SEM ($\times 100$) de las huellas después de 15 rayados en discos de PMMA (Plexiglas) obtenidos mediante: a) Compresión; b) Inyección.

Estos resultados confirman un estudio previo realizado por el grupo de investigación, en el que se comparaba la resistencia al rayado de discos de PMMA de la calidad Buehler obtenidos bien por compresión (PMMAc) o mediante inyección (PMMAi). Los resultados de este estudio se presentan en las figuras 4.70 y 4.71.

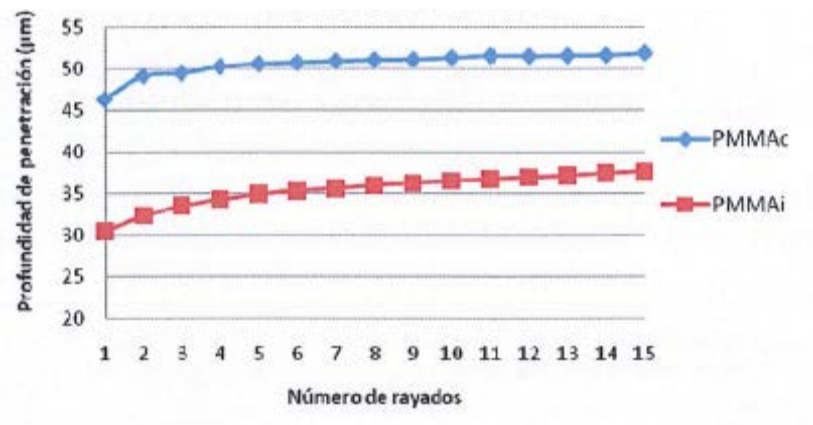


Figura 4.70. Profundidad de penetración en función del número de rayados.

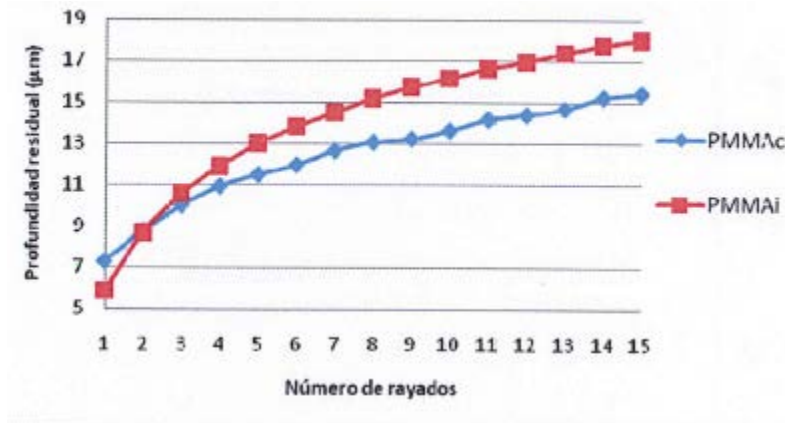


Figura 4.71. Profundidad residual en función del número de rayados.

4.2.4.2.3. Resistencia al rayado de probetas de tracción de PMMA

Se estudió la influencia de la dirección del flujo de inyección sobre la resistencia al rayado de probetas de tracción de PMMA de la calidad Plexiglas para comparar con los resultados obtenidos previamente en probetas de PMMA de la calidad Buehler.

Para ello se prepararon probetas halterio de Plexiglas en las mismas condiciones de inyección utilizadas en la preparación de las probetas de Buehler. Se realizaron los ensayos de multirayado sobre las probetas tanto en la dirección del flujo de inyección (dirección longitudinal = L) como en la dirección perpendicular al flujo (transversal = T), según se indicó en el Apartado 3.3.3.2.

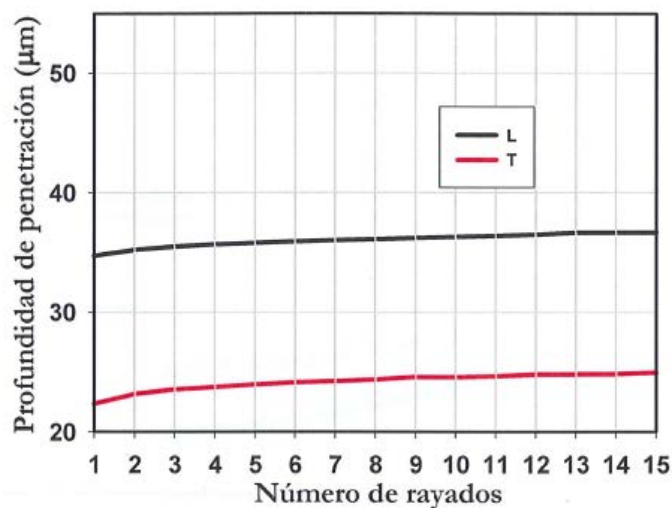


Figura 4.72. Profundidad de penetración en función del número de rayados en probetas halterio de Plexiglas.

En los resultados que se muestran en las figuras 4.72 y 4.73 las probetas halterio de Plexiglas presentan una mayor resistencia al rayado en la dirección transversal al flujo de inyección que en la dirección paralela al mismo, lo que podría justificarse por la mayor movilidad que tienen las cadenas en el sentido del flujo de inyección, de ahí que presenten una mayor deformación en la dirección longitudinal.

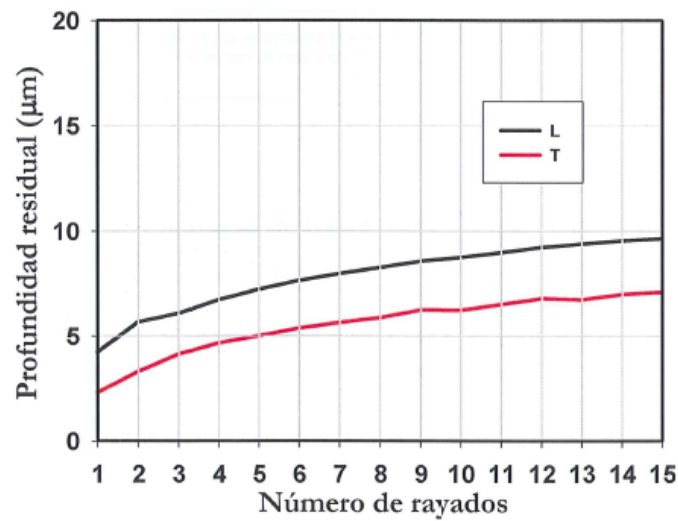


Figura 4.73. Profundidad residual en función del número de rayados en probetas halterio de Plexiglas.

En las imágenes SEM de las huellas (Figura 4.74) se puede apreciar cómo en el ensayo realizado en la dirección paralela (Figura 4.74a) al flujo de inyección, el paso repetido del indentador produce un mayor daño superficial que en la dirección transversal al flujo, ya que, además de la deformación plástica, se produce el inicio y propagación de grietas en los bordes del surco, con un ángulo aproximado de 45° con respecto al sentido de deslizamiento del indentador.

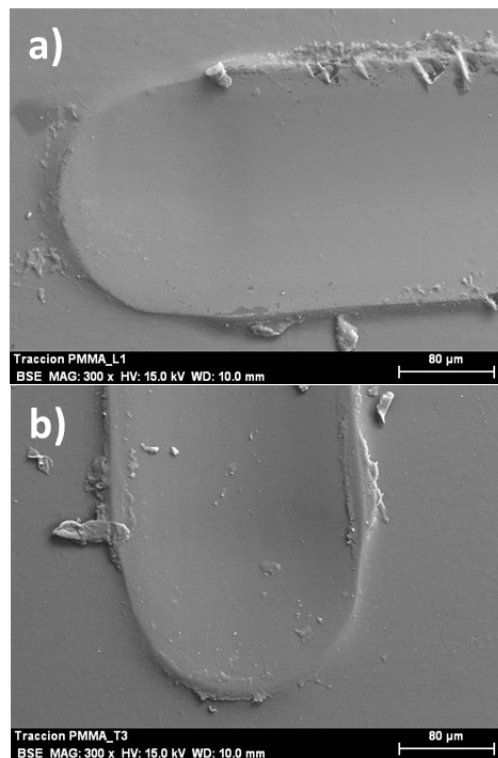


Figura 4.74. Micrografías SEM de las huellas después de 15 rayados en probetas de tracción de PMMA (Plexiglas): a) Longitudinal; b) Transversal.

Los resultados que se muestran en las figuras 4.75 y 4.76, correspondientes a los ensayos de multirayado realizados en las mismas condiciones sobre probetas de tracción de la calidad Buehler, confirman los obtenidos para la calidad Plexiglas, aunque la discrepancia en los valores podría deberse a las distintas calidades del PMMA utilizado en el estudio (Buehler vs Plexiglas).

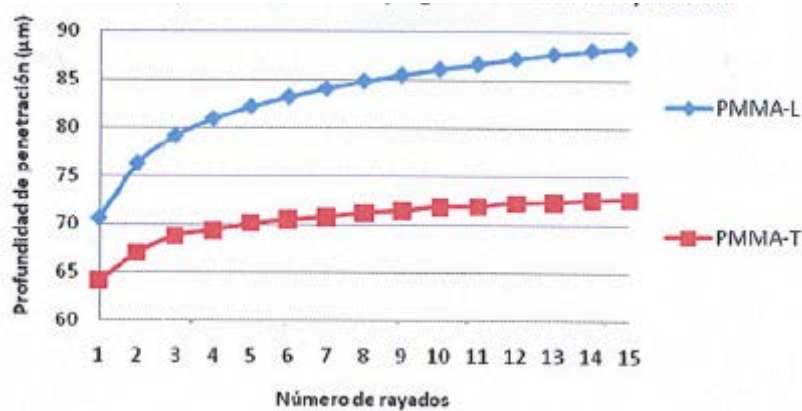


Figura 4.75. Profundidad de penetración en función del número de rayados en probetas halterio de Buehler.

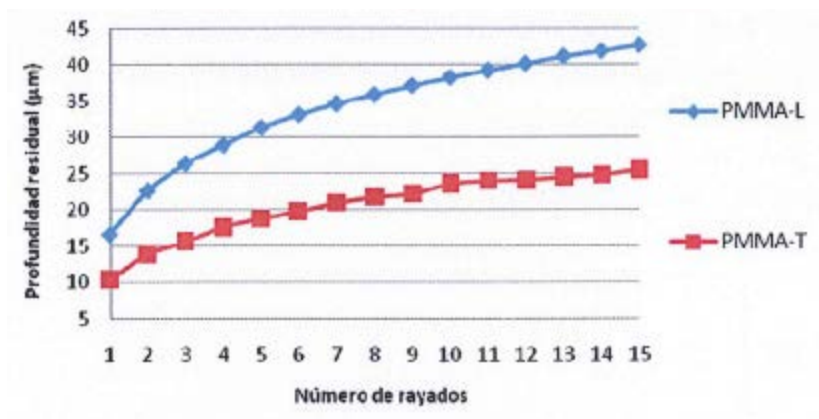


Figura 4.76. Profundidad residual en función del número de rayados en probetas halterio de Buehler.

4.2.4.2.4. Resistencia al rayado de discos inyectados de ULTEM

Se han realizado ensayos de multirayado en discos inyectados de ULTEM para comparar con los resultados obtenidos en los discos inyectados de PMMA (Plexiglas-granza).

En las figuras 4.77, 4.78 y 4.79, se muestran los resultados de los ensayos de multirayado realizados en las mismas condiciones.

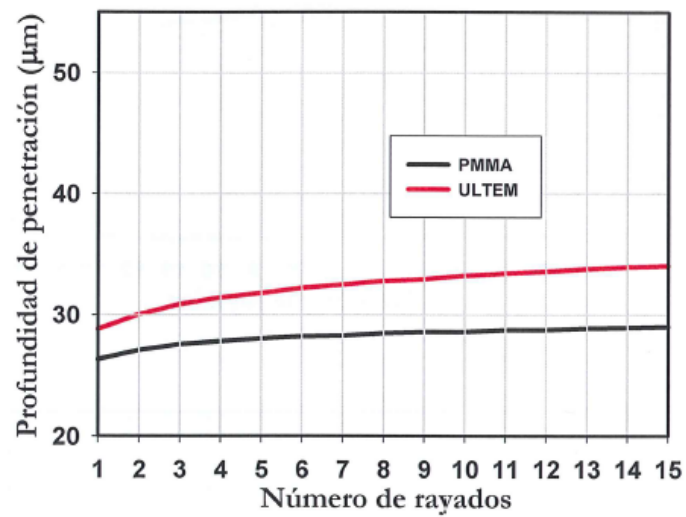


Figura 4.77. Profundidad de penetración en función del número de rayados.

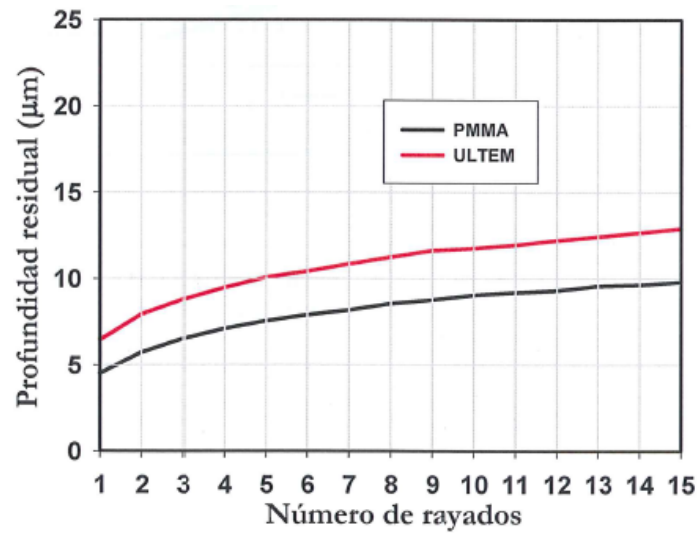


Figura 4.78. Profundidad residual en función del número de rayados

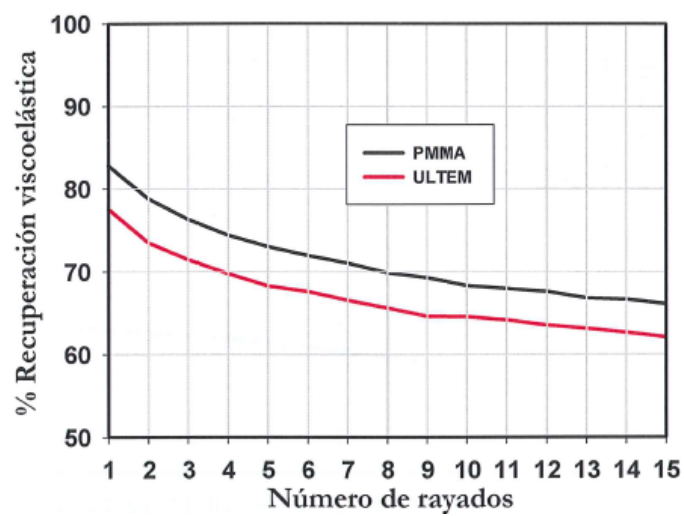


Figura 4.79. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados

Como se puede comprobar, los discos de PMMA presentan mayor resistencia al rayado que los discos de ULTEM en las condiciones estudiadas, lo que podría atribuirse a que presentan valores de dureza ligeramente superiores (ver Tablas 4.8 y 4.9).

Las micrografías SEM de la figura 4.80, confirman los resultados comentados, ya que como se puede comprobar, en la superficie de los discos de PMMA se aprecia un menor daño superficial.

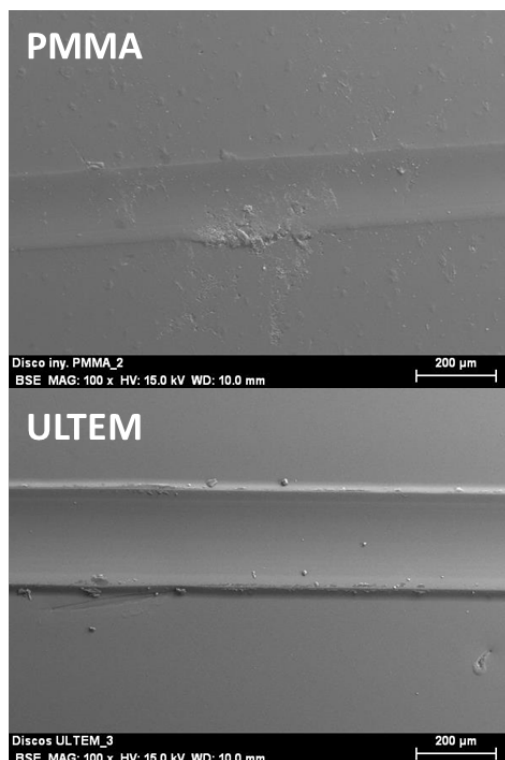


Figura 4.80. Micrografías SEM ($\times 100$) de las huellas después de 15 rayados en discos inyectados de PMMA y ULTEM.

4.2.4.2.5. Resistencia al rayado de probetas de tracción de ULTEM

De la misma manera que para PMMA, también se ha analizado la influencia de la dirección del flujo de inyección sobre la resistencia al rayado de ULTEM. Para ello se han realizado ensayos de multirayado en las mismas condiciones que en los discos inyectados, en probetas tipo halterio tanto en la dirección paralela al flujo de inyección (L) como en la dirección transversal a este (T).

En las figuras 4.81 y 4.82 se muestran los resultados de los ensayos de multirayado realizados. Como se puede ver, las probetas de ULTEM al igual que las de PMMA presentan una mayor resistencia al rayado en la dirección transversal al flujo de inyección, no sólo con respecto a la dirección longitudinal en probetas halterio, sino también con respecto a los resultados obtenidos para los discos inyectados (D), en los que no existe dirección preferencial de orientación de las cadenas poliméricas.

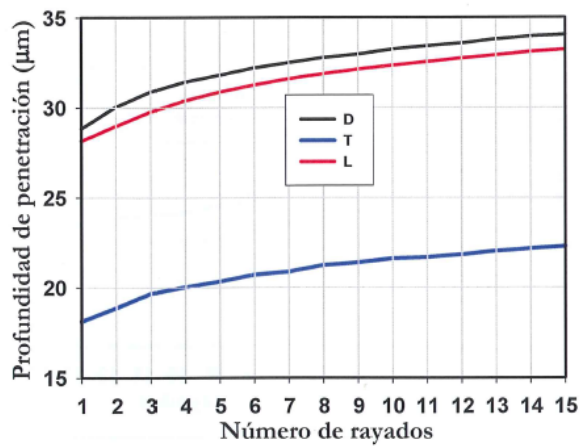


Figura 4.81. Profundidad de penetración en función del número de rayados.

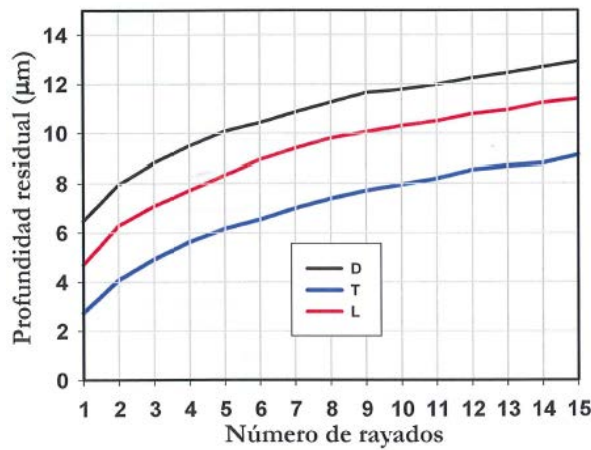


Figura 4.82. Profundidad residual en función del número de rayados.

Las micrografías SEM de la figura 4.83, muestran un mecanismo de deformación similar para las dos direcciones de deslizamiento, longitudinal y transversal.

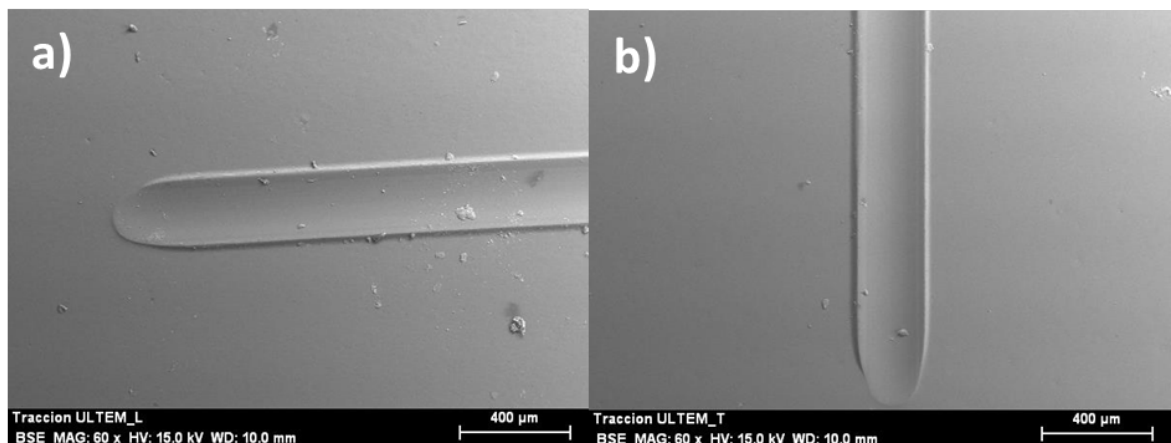


Figura 4.83. Micrografías SEM de las buellas después de 15 rayados en probetas de tracción de ULTEM: a) Longitudinal; b) Transversal.

V. Conclusiones

V. Conclusiones

1. En este trabajo se ha estudiado la posibilidad de mejorar las propiedades térmicas, mecánicas y tribológicas de polímeros de interés industrial mediante su modificación con líquidos iónicos, nanotubos de carbono o combinaciones de ambos en forma de nanofluidos o nanofases modificadas.
2. En matrices de resina epoxi, la adición de nanotubos de carbono y líquido iónico incrementa su estabilidad térmica, al mismo tiempo que actúa como plastificante. En deslizamiento contra acero, la resina modificada por nanotubos y líquido iónico presenta una reducción del coeficiente de fricción de hasta un 52% y de la tasa de desgaste de hasta un 82 %. Esta mayor estabilidad superficial se confirma así mismo en ensayos de desgaste abrasivo mediante mutirayado.
3. Se han obtenido y caracterizado nuevas dispersiones de concentraciones variables de nanotubos de carbono en el termoplástico polimetilmetacrilato (PMMA).
4. El comportamiento tribológico del PMMA depende de la calidad comercial utilizada.
5. Se han desarrollado nuevos lubricantes basados en líquidos iónicos próticos puros o disueltos en agua al 1% en peso.
6. En el caso de contactos PMMA/acero inoxidable, el líquido iónico prótico puro reduce el coeficiente de fricción en un 94% y la tasa de desgaste del PMMA en un 59%. Sin embargo, los lubricantes de base agua degradan la capa superficial de PMMA, incrementando el daño final sobre el material incluso con respecto al deslizamiento en seco.
7. Los nuevos lubricantes basados en líquidos iónicos próticos y agua presentan un excelente comportamiento antifricción y desgaste en termoplásticos que no sufren degradación en presencia de agua, como es la polieterimida de la calidad ULTEM.
8. Tanto en PMMA como en ULTEM se ha comprobado la respuesta anisotrópica del material a la abrasión en función de la dirección de deslizamiento con respecto a la orientación preferencial de las cadenas poliméricas.

VI. Bibliografía

VI. Bibliografía

- [1] BRYDSON J. *Plastics materials* vol. Butterworth Heinemann. (2000).
- [2] *Engineered materials handbook* vol. Vol II: Engineering plastics, ASM International. (1998).
- [3] BELOFSKY H. *Plastics: Product Desing and Process Engineering* vol. Hanser Publishers. (1995).
- [4] OSSWALD TA. *Materials Science of Polymers for Engineers* vol. Hanser Publishers. (2003).
- [5] PRITCHARD G. *Plastics Additives: An A-Z Reference* vol. Chapman & Hall. (1998).
- [6] HILL DJT, GEORGE GA y ROGERS DG. A Systematic Study of the Microwave and Thermal Cure Kinetics of the DGEBA/DDS and DGEBA/DDM Epoxy-Amine Resin Systems. *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 13(5), pp. 353-362 (2002).
- [7] MAY CA. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology, 2nd ed* vol. Marcel Dekker, New York. (1988).
- [8] DUSEK K. Network Formation in Curing of Epoxy-Resins. *Advances in Polymer Science*, vol. 78, pp. 1-59 (1986).
- [9] TULLO AH. Plastic Additives, Steady Evolution. *Chemical & Engineering News*, vol. 78(49), pp. 21-+ (2000).
- [10] UNAL H, MIMAROGLU A, KADIOGLU U y EKIZ H. Sliding friction and wear behaviour of polytetrafluoroethylene and its composites under dry conditions. *Materials & Design*, vol. 25(3), pp. 239-245 (2004).
- [11] SANES J, CARRION FJ, BERMUDEZ MD y MARTINEZ-NICOL S G. Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions. *Tribology Letters*, vol. 21, pp. 121-133 (2006).
- [12] SANES J, CARRION FJ, JIMENEZ AE y BERMUDEZ MD. Influence of temperature on PA 6-steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant. *Wear*, vol. 263, pp. 658-662 (2007).
- [13] SANES J, CARRION-VILCHES FJ y BERMUDEZ MD. New epoxy-ionic liquid dispersions. Room temperature ionic liquid as lubricant of epoxy resin-stainless steel contacts. *E-POLYMERS*, (2007).
- [14] FERNANDO RH. Nanocomposite and nanostructured coatings: Recent advancements, in *Nanotechnology Applications in Coatings*, FERNANDO, RH y SUNG, L-P, Eds., ed Washington: American Chemical Society, 2009, pp. 2-21.
- [15] PAUL DR y ROBESON LM. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, vol. 49(15), pp. 3187-3204 (2008).
- [16] ALTHUES H, HENLE J y KASKEL S. Functional inorganic nanofillers for transparent polymers. *Chemical Society Reviews*, vol. 36(9), pp. 1454-1465 (2007).
- [17] BEECROFT LL y OBER CK. Nanocomposite materials for optical applications. *Chemistry of Materials*, vol. 9(6), pp. 1302-1317 (1997).
- [18] UTRACKI LA. *Clay Containing Polymeric Nanocomposites*. Rapra Technology Ltd. (2004).
- [19] AJAYAN PM. Nanotubes from carbon. *Chemical Reviews*, vol. 99(7), pp. 1787-1800 (1999).
- [20] DRESSELHAUS MS, DRESSELHAUS G y AVOURIS P. Eds., *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*. Springer, Berlin; New York. (2001).

- [21] ENDO M, IJIMA S y DRESSELHAUS MS. Eds., *Carbon nanotubes*. Pergamon, Oxford; Tarrytown N.Y. (1996).
- [22] MA P-C y KIM J-K. *Carbon Nanotubes for Polymer Reinforcement*. CRC; Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA. (2010).
- [23] SAITO R, DRESSELHAUS MS y DRESSELHAUS G. Eds., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, UK. (1998).
- [24] MONTHIOUX M y KUZNETSOV V. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, vol. 44(9), pp. 1621-1623 (2006).
- [25] RADUSHKEVICH LV y LUKYANOVICH VM. O strukture ugliroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugliroda na zeleznom kontakte. *Zhurnal Fizicheskoj Khimii*, vol. 26, pp. 88-95 (1952).
- [26] OBERLIN A, ENDO M y KOYAMA T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*, vol. 32(3), pp. 335-349 (1976).
- [27] KROTO HW, HEATH JR, O'BRIEN SC, CURL RF y SMALLEY RE. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, vol. 318, pp. 162-163 (1985).
- [28] KADISH K y RODNEY SR. Eds., *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*. Wiley-Interscience, New York. (2000).
- [29] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, vol. 354(6348), pp. 56-58 (1991).
- [30] BETHUNE DS, KLANG CH, DE VRIES MS, GORMAN G, SAVOY R, VAZQUEZ J y BEYERS R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, vol. 363(6430), pp. 605-607 (1993).
- [31] IJIMA S y ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, vol. 363(6430), pp. 603-605 (1993).
- [32] GEIM AK y NOVOSELOV KS. The rise of graphene. *Nature Materials*, vol. 6(3), pp. 183-191 (2007).
- [33] XIA Y, YANG P, SUN Y, WU Y, MAYERS B, GATES B, YIN Y, KIM F y YAN H. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*, vol. 15(5), pp. 353-389 (2003).
- [34] O'CONNELL M. Ed., *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL. (2006).
- [35] SALVETAT-DELMOTTE J-P y RUBIO A. Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners. *Carbon*, vol. 40(10), pp. 1729-1734 (2002).
- [36] SINNOTT SB, SHENDEROVA OA, WHITE CT y BRENNER DW. Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations. *Carbon*, vol. 36(1-2), pp. 1-9 (1998).
- [37] YAKOBSON BI y AVOURIS P. Mechanical properties of carbon nanotubes, in *Carbon Nanotubes*. vol. 80, DRESSELHAUS, MS, DRESSELHAUS, G, y AVOURIS, P, Eds., ed Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001, pp. 287-327.
- [38] GAO G, ÇAĞIN T y GODDARD WA. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, vol. 9(3), pp. 184-191 (1998).
- [39] HERNÁNDEZ E, GOZE C, BERNIER P y RUBIO A. Elastic properties of C and B_xC_yN_z composite nanotubes. *Physical Review Letters*, vol. 80(20), pp. 4502-4505 (1998).
- [40] YU M-F, LOURIE O, DYER MJ, MOLONI K, KELLY TF y RUOFF RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, vol. 287(5453), pp. 637-640 (2000).
- [41] BERBER S, KWON Y-K y TOMÁNEK D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, vol. 84(20), pp. 4613-4616 (2000).

- [42] PANG LSK, SAXBY JD y CHATFIELD SP. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97(27), pp. 6941-6942 (1993).
- [43] THOSTENSON ET, LI C y CHOU T-W. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, vol. 65(3-4), pp. 491-516 (2005).
- [44] SAITO R, FUJITA M, DRESSELHAUS G y DRESSELHAUS M. Electronic structure of graphene tubules based on C60. *Physical Review B*, vol. 46(3), pp. 1804-1811 (1992).
- [45] ORMSBY JL y KING BT. Clar valence bond representation of p-bonding in carbon nanotubes. *The Journal of organic chemistry*, vol. 69(13), pp. 4287-4291 (2004).
- [46] ODOM TW, HUANG J-L, KIM P y LIEBER CM. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, vol. 391(6662), pp. 62-64 (1998).
- [47] OUYANG M, HUANG J-L y LIEBER CM. Scanning tunneling microscopy studies of the one-dimensional electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 53(1), pp. 201-220 (2002).
- [48] WILDÖER JWG, VENEMA LC, RINZLER AG, SMALLEY RE y DEKKER C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, vol. 391(6662), pp. 59-62 (1998).
- [49] MIZUNO K, ISHII J, KISHIDA H, HAYAMIZU Y, YASUDA S, FUTABA DN, YUMURA M y HATA K. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106(15), pp. 6044-6047 (2009).
- [50] SGOBBA V, RAHMAN GMA, EHLE C y GULDI DM. Covalent and non-covalent approaches toward multifunctional carbon nanotube materials, in *Fullerenes: Principles and Applications*, DE LA PUENTE, F y NIERENGARTEN, J-F, Eds., ed: RSC Publishing, 2007, pp. 329-379.
- [51] BANDARU PR. Electrical properties and applications of carbon nanotube structures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7(4-5), pp. 1239-67 Apr-May (2007).
- [52] GULDI DM, RAHMAN GMA, ZERBETTO F y PRATO M. Carbon nanotubes in electron donor-acceptor Nanocomposites. *Accounts of Chemical Research*, vol. 38(11), pp. 871-878 2005/11/01 (2005).
- [53] AJAYAN PM, STEPHAN O, COLLIEX C y TRAUTH D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin—Nanotube composite. *Science*, vol. 265(5176), pp. 1212-1214 August 26, 1994 (1994).
- [54] SPITALSKY Z, TASIS D, PAPAGELIS K y GALIOTIS C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, vol. 35(3), pp. 357-401 (2010).
- [55] KESKIN S, KAYRAK-TALAY D, AKMAN U y HORTACSU O. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 43(1), pp. 150-180 (2007).
- [56] MARSH K, BOXALL JA y LICHTENTHALER R. Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 219(1), pp. 93-98 (2004).
- [57] EARLE MJ y SEDDON KR. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72(7), pp. 1391-1398 (2000).
- [58] TORIMOTO T, TSUDA T, OKAZAKI K-I y KUWABATA S. New frontiers in materials science opened by ionic liquids. *Advanced Materials*, vol. 22(11), pp. 1196-1221 (2010).
- [59] BURRELL AK, DEL SESTO RE, BAKER SN, MCCLESKY TM y BAKER GA. The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids. *Green Chemistry*, vol. 9(5), pp. 449-454 (2007).

- [60] NGO HL, Lecompte K, Hargens L y McEwen AB. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, vol. 357-358, pp. 97-102 (2000).
- [61] Krossing I, Slattery JM, Daguenet C, Dyson PJ, Oleinikova A y Weingärtner H. Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies. *Journal of American Chemical Society*, vol. 128(41), pp. 13427-13434 (2006).
- [62] Holbrey JD y Seddon KR. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, vol. 1999(13), pp. 2133-2139 (1999).
- [63] Harris KR, Woolf LA y Kana Kubo M. Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 50(5), pp. 1777-1782 (2005).
- [64] Okoturo OO y Vanderhoff TJ. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 568(1), pp. 167-181 (2004).
- [65] Widegren JA, Laesecke A y Magee JW. The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids. *Chemical Communications*, vol. 2005(12), pp. 1610-1612 (2005).
- [66] Umecky T, Kana Kubo M y Ikushima Y. Effects of alkyl chain on transport properties in 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphates. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 119(1-3), pp. 77-81 (2005).
- [67] Vila J, Ginés P, Pico JM, Franjo C, Jiménez E, Varela LM y Cabeza O. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids--Evidence of Vogel-Tamman-Fulcher Behavior. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 242(2), pp. 141-146 (2006).
- [68] Domanska U y Marciniak A. Solubility of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in hydrocarbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 48(3), pp. 451-456 (2003).
- [69] Wakai C, Oleinikova A, Ott M y Weingärtner H. How polar are ionic liquids? Determination of the static dielectric constant of an imidazolium-based ionic liquid by microwave dielectric spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109(36), pp. 17028-17030 (2005).
- [70] Olivier H. Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, vol. 146(1-2), pp. 285-289 (1999).
- [71] Bonhôte P, Dias AP, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K y Grätzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic Chemistry*, vol. 35(5), pp. 1168-1178 (1996).
- [72] Zhao H. Innovative applications of ionic liquids as "green" engineering liquids. *Chemical Engineering Communications*, vol. 193(12), pp. 1660-1677 (2006).
- [73] Gordon CM, Holbrey JD, Kennedy AR y Seddon KR. Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8(12), pp. 2627-2636 (1998).
- [74] Evans KO. Room-temperature ionic liquid cations act as short-chain surfactants and disintegrate a phospholipid bilayer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 286(1-3), pp. 11-17 (2006).
- [75] Baker SN, Brauns EB, McClesky TM, Burrell AK y Baker GA. Fluorescence quenching immunoassay performed in an ionic liquid. *Chemical Communications*, vol. 2006(27), pp. 2851-2853 (2006).

- [76] JONES CB, HAIGES R, SCHROER T y CHRISTE KO. Oxygen-balanced energetic ionic liquid. *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 45(30), pp. 4981-4984 (2006).
- [77] DEETLEFS M, SEDDON KR y SHARA M. Neoteric optical media for refractive index determination of gems and minerals. *New Journal of Chemistry*, vol. 30(3), pp. 317-326 (2006).
- [78] BERMÚDEZ MD. Introduction to the ionic liquids special issue. *Tribology Letters*, vol. 40(2), p. 213 (2010).
- [79] BERMÚDEZ MD, CARRIÓN FJ, IGLESIAS P, JIMÉNEZ AE, MARTÍNEZ-NICOLÁS G y SANES J. Ionic liquids interactions with materials surfaces applications in tribology and nanotechnology, in *MRS Proceedings*, 1082, 2008.
- [80] FREEMANTLE M. BASF's smart ionic liquid. *Chemical & Engineering News*, vol. 81(13), p. 9 (2006).
- [81] XUE H, VERMA R y SHREEVE JM. Review of ionic liquids with fluorine-containing anions. *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 127(2), pp. 159-176 (2006).
- [82] JASTORFF B, MOLTER K, BEHREND P, BOTTIN-WEBER U, FILSER J, HEIMERS A, ONDRUSCHKA B, RANKE J, SCHAEFER M, SCHRODER H, STARK A, STEPNOWSKI P, STOCK F, STORMANN R, STOLTE S, WELZ-BIERMANN U, ZIEGERT S y THOMING J. Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids-basis for an eco-design of sustainable products. *Green Chemistry*, vol. 7(5), pp. 362-372 (2005).
- [83] MATZKE M, STOLTE S, THIELE K, JUFFERNHOLZ T, ARNING J, RANKE J, WELZ-BIERMANN U y JASTORFF B. The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco) toxicological test battery. *Green Chemistry*, vol. 9(11), pp. 1198-1207 (2007).
- [84] EARLE MJ, ESPERANÇA JMSS, GILEA MA, LOPES JNC, REBELO LPN, MAGEE JW, SEDDON KR y WIDEGREN JA. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, vol. 439(7078), pp. 831-834 (2006).
- [85] SCAMMELLS PJ, SCOTT JL y SINGER RD. Ionic liquids: The neglected issues. *Australian Journal of Chemistry*, vol. 58(3), pp. 155-169 (2005).
- [86] LIU WM, YE CF, CHEN YX, OU Z y SUN DC. Tribological behavior of sialon ceramics sliding against steel lubricated by fluorine-containing oils. *Tribology International*, vol. 35(8), pp. 503-509 (2002).
- [87] LIU WM, YE CF, GONG QY, WANG HZ y WANG P. Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant. *Tribology Letters*, vol. 13(2), pp. 81-85 (2002).
- [88] YE CF, LIU WM, CHEN YX y YU LG. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. *Chemical Communications*, vol. 2001(21), pp. 2244-2245 (2001).
- [89] REICH RA, STEWART PA, BOHAYCHICK J y URBANSKI JA. Base oil properties of ionic liquids. *Lubrication Engineering*, vol. 59(7), pp. 16-21 (2003).
- [90] MU ZG, LIU WM, ZHANG SX y ZHOU F. Functional room-temperature ionic liquids as lubricants for an aluminum-on-steel system. *Chemistry Letters*, vol. 33(5), pp. 524-525 (2004).
- [91] MU ZG, ZHOU F, ZHANG SX, LIANG YM y LIU WM. Effect of the functional groups in ionic liquid molecules on the friction and wear behavior of aluminum alloy in lubricated aluminum-on-steel contact. *Tribology International*, vol. 38(8), pp. 725-731 (2005).
- [92] JIMÉNEZ AE, BERMÚDEZ MD, IGLESIAS P, CARRIÓN FJ y MARTÍNEZ-NICOLÁS G. 1-N-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives in steel-aluminium contacts. *Wear*, vol. 260(7-8), pp. 766-782 (2006).

- [93] JIMÉNEZ AE, BERMÚDEZ MD, CARRIÓN FJ y MARTÍNEZ-NICOLÁS G. Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel-aluminium contacts: Influence of sliding velocity, normal load and temperature. *Wear*, vol. 261(3–4), pp. 347-359 (2006).
- [94] OMOTOWA BA, PHILLIPS BS, ZABINSKI JS y SHREEVE JNM. Phosphazene-based ionic liquids: synthesis, temperature-dependent viscosity, and effect as additives in water lubrication of silicon nitride ceramics. *Inorganic Chemistry*, vol. 43(17), pp. 5466-5471 (2004).
- [95] PHILLIPS BS y ZABINSKI JS. Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment. *Tribology Letters*, vol. 17(3), pp. 533-541 (2004).
- [96] YU B, ZHOU F, MU ZG, LIANG YM y LIU WM. Tribological properties of ultra-thin ionic liquid films on single-crystal silicon wafers with functionalized surfaces. *Tribology International*, vol. 39(9), pp. 879-887 (2006).
- [97] YU G, ZHOU F, LIU WM, LIANG YM y YAN SQ. Preparation of functional ionic liquids and tribological investigation of their ultra-thin films. *Wear*, vol. 260(9–10), pp. 1076-1080 (2006).
- [98] CONSORTI CS, SUAREZ PAZ, DE SOUZA RF, BURROW RA, FARRAR DH, LOUGH AJ, LOH W, DA SILVA LHM y DUPONT J. Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109(10), pp. 4341-4349 (2005).
- [99] DUPONT J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 15(3), pp. 341-450 (2004).
- [100] LOPES JNAC y PADUA AAH. Nanostructural organization in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110(7), pp. 3330-3335 (2006).
- [101] MATSUMOTO K, HAGIWARA R, ITO Y, KOHARA S y SUZUYA K. Structural analysis of 1-ethyl-3-methylimidazolium bifluoride melt. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 199, pp. 29-33 (2003).
- [102] LU QM, WANG HZ, YE CF, LIU WM y XUE QJ. Room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-hexylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide as lubricant for steel-steel contact. *Tribology International*, vol. 37(7), pp. 547-552 (2004).
- [103] WANG HZ, LU QM, YE CF, LIU WM y CUI Z. Friction and wear behaviors of ionic liquid of alkylimidazolium hexafluorophosphates as lubricants for steel/steel contact. *Wear*, vol. 256(1–2), pp. 44-48 (2004).
- [104] YE CF, LIU WM, CHEN Y y OU Z. Tribological behavior of dy-sialon ceramics sliding against Si₃N₄ under lubrication of fluorine-containing oils. *Wear*, vol. 253(5-6), pp. 579-584 (2002).
- [105] JIMÉNEZ AE y BERMÚDEZ MD. Ionic liquids as lubricants for steel-aluminum contacts at low and elevated temperatures. *Tribology Letters*, vol. 26(1), pp. 53-60 (2007).
- [106] JIMÉNEZ AE y BERMÚDEZ MD. Ionic liquids as lubricants of titanium–steel contact. *Tribology Letters*, vol. 33(2), pp. 111-126 (2009).
- [107] JIMÉNEZ AE y BERMÚDEZ MD. Ionic liquids as lubricants of titanium–steel contact. Part 2: Friction, wear and surface interactions at high temperature. *Tribology Letters*, vol. 37(2), pp. 431-443 (2010).
- [108] JIMÉNEZ AE y BERMÚDEZ MD. Ionic liquids as lubricants of titanium–steel contact. Part 3. Ti₆Al₄V lubricated with imidazolium ionic liquids with different alkyl chain lengths. *Tribology Letters*, vol. 40(2), pp. 237-246 (2010).
- [109] SANES J, CARRIÓN FJ y BERMÚDEZ MD. New epoxy-ionic liquid dispersions. Room temperature ionic liquid as lubricant of epoxy resin-stainless steel contacts. *e-Polymers*, (005), pp. 1-12 (2007).

- [110] SANES J, CARRIÓN FJ, BERMÚDEZ MD y MARTÍNEZ-NICOLÁS G. Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions. *Tribology Letters*, vol. 21(2), pp. 121-133 (2006).
- [111] SANES J, CARRIÓN FJ, JIMÉNEZ AE y BERMÚDEZ MD. Influence of temperature on PA 6-steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant. *Wear*, vol. 263(1-6), pp. 658-662 (2007).
- [112] SANES J, CARRIÓN FJ y BERMÚDEZ MD. ZnO-ionic liquid nanostructures. *Applied Surface Science*, vol. 255(9), pp. 4859-4862 (2009).
- [113] PEI X, XIA Y, LIU W, YU B y HAO J. Polyelectrolyte-grafted carbon nanotubes: Synthesis, reversible phase-transition behavior, and tribological properties as lubricant additives. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 46, pp. 7225-7237 (2008).
- [114] WANG B, WANG X, LOU W y HAO J. Rheological and tribological properties of ionic liquid-based nanofluids containing functionalized multi-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114(19), pp. 8749-8754 (2010).
- [115] YU B, LIU ZL, ZHOU F, LIU WM y LIANG YM. A novel lubricant additive based on carbon nanotubes for ionic liquids. *Materials Letters*, vol. 62(17-18), pp. 2967-2969 (2008).
- [116] JIANG W-Q, YU B, LIU W-M y HAO J-C. Carbon nanotubes incorporated within lyotropic hexagonal liquid crystal formed in room-temperature ionic liquids. *Langmuir*, vol. 23(16), (2007).
- [117] ZHANG S, ZHANG Y, ZHANG J, CHEN Y, LI X, SHI J y GUO Z. Dispersion of modified carbon nanotubes in 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate. *Journal of Materials Science*, vol. 41(10), pp. 3123-3126 (2006).
- [118] VANDER WAL RL, STREET KW y MIYOSHI K. Transfer layers: A comparison across SWNTs, DWNTs, graphite, and an ionic fluid. *Advances in Tribology*, vol. 2011, (2011).
- [119] ANTONIETTI M, KUANG D, SMARSLY B y ZHOU Y. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43(38), pp. 4988-4992 (2004).
- [120] SUGINO T, KIYOHARA K, TAKEUCHI I, MUKAI K y ASAKA K. Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: The effects of additives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 141(1), pp. 179-186 (2009).
- [121] SHI F, ZHANG Q, LI D y DENG Y. Silica-gel-confined ionic liquids: A new attempt for the development of supported nanoliquid catalysis. *Chemistry - A European Journal*, vol. 11(18), pp. 5279-5288 (2005).
- [122] ENDRES F, BUKOWSKI M, HEMPELMANN R y NATTER H. Electrodeposition of nanocrystalline metals and alloys from ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42(29), pp. 3428-3430 (2003).
- [123] BIRBILIS N, HOWLETT PC, MACFARLANE DR y FORSYTH M. Exploring corrosion protection of Mg via ionic liquid pretreatment. *Surface and Coatings Technology*, vol. 201(8), pp. 4496-4504 (2007).
- [124] CAPORALI S, GHEZZI F, GIORGETTI A, LAVACCHI A, TOLSTOGOUZOV A y BARDI U. Interaction between an imidazolium based ionic liquid and the AZ91D magnesium alloy. *Advanced Engineering Materials*, vol. 9(3), pp. 185-190 (2007).
- [125] FORSYTH M, NEIL WC, HOWLETT PC, MACFARLANE DR, HINTON BRW, ROCHER N, KEMP TF y SMITH ME. New insights into the fundamental chemical nature of ionic liquid film formation on magnesium alloy surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1(5), pp. 1045-1052 (2009).

- [126] BORRA EF, SEDDIKI O, ANGEL R, EISENSTEIN D, HICKSON P, SEDDON KR y WORDEN SP. Deposition of metal films on an ionic liquid as a basis for a lunar telescope. *Nature*, vol. 447(7147), pp. 979-981 (2007).
- [127] WEI D, KVARNSTRÖM C, LINDFORS T y IVASKA A. Electrochemical functionalization of single walled carbon nanotubes with polyaniline in ionic liquids. *Electrochemistry Communications*, vol. 9(2), pp. 206-210 (2007).
- [128] CHIU J-C, CHANG C-M, LIN J-W, CHENG W-H, LAN Y-F y LIN J-J. High electromagnetic shielding of multi-wall carbon nanotube composites using ionic liquid dispersant, in *58th Electronic Components and Technology Conference (ECTC 2008)*, Lake Buena Vista, FL, USA, 2008, pp. 427-430.
- [129] UNAL H y MIMAROGLU A. Friction and wear behaviour of unfilled engineering thermoplastics. *Materials & Design*, vol. 24(3), pp. 183-187 (2003).
- [130] MYSHKIN N, PETROKOVETS M y KOVALEV A. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer. *Tribology International*, vol. 38(11-12), pp. 910-921 (2006).
- [131] BRISCOE BJ y SINHA SK. Wear of polymers. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, vol. 216(6), pp. 401-413 (2002).
- [132] BRISCOE BJ. Isolated contact stress deformations of polymers: the basis for interpreting polymer tribology. *Tribology International*, vol. 31(1-3), pp. 121-126 (1998).
- [133] BRISCOE BJ y SINHA SK. Scratch resistance and localised damage characteristics of polymer surfaces – A review. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 34(10-11), pp. 989-1002 (2003).
- [134] BROSTOW W, CHONKAEW W, RAPOPORT L, SOIFER Y, VERDYAN A y SOIFER Y. Grooves in scratch testing. *Journal of Materials Research*, vol. 22(9), pp. 2483-2487 (2007).
- [135] SINHA SK y LIM DBJ. Effects of normal load on single-pass scratching of polymer surfaces. *Wear*, vol. 260(7-8), pp. 751-765 (2006).
- [136] CARRIÓN FJ, SANES J y BERMÚDEZ MD. Effect of ionic liquid on the structure and tribological properties of polycarbonate-zinc oxide nanodispersion. *Materials Letters*, vol. 61(23-24), pp. 4531-4535 (2007).
- [137] SANES J. Líquidos iónicos como lubricantes de contactos polímero-metal. Preparación y propiedades de las primeras dispersiones de líquidos iónicos y de nanopartículas en polímeros, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, Universidad Politécnica de Cartagena, 2008.
- [138] SANES J, CARRIÓN FJ y BERMÚDEZ MD. Effect of the addition of room temperature ionic liquid and ZnO nanoparticles on the wear and scratch resistance of epoxy resin. *Wear*, vol. 268(11-12), pp. 1295-1302 (2010).
- [139] FUKUSHIMA T. Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes. *Science*, vol. 300(5628), pp. 2072-2074 (2003).
- [140] CARRIÓN FJ, ESPEJO C, SANES J y BERMÚDEZ MD. Single-walled carbon nanotubes modified by ionic liquid as antiwear additives of thermoplastics. *Composite Science and Technology*, vol. 70, pp. 2160-2167 (2010).
- [141] BERMÚDEZ MD, BROSTOW W, CARRIÓN-VILCHES FJ, CERVANTES JJ, DAMARLA G y PÉREZ JM. Scratch velocity and wear resistance. *e-Polymers*, (003), pp. 1-10 (2005).
- [142] BERMÚDEZ MD, BROSTOW W, CARRIÓN-VILCHES FJ, CERVANTES JJ y PIETKIEWICZ D. Friction and multiple scratch behavior of polymer+monomer liquid crystal systems. *Polymer*, vol. 46(2), pp. 347-362 (2005).
- [143] BERMÚDEZ MD, BROSTOW W, CARRIÓN-VILCHES FJ, CERVANTES JJ y PIETKIEWICZ D. Wear of thermoplastics determined by multiple scratching. *e-Polymers*, (001), pp. 1-9 (2005).

- [144] BERMÚDEZ MD, CARRIÓN FJ, ESPEJO C, MARTÍNEZ-LÓPEZ E y SANES J. Abrasive wear under multiscratching of polystyrene + single-walled carbon nanotube nanocomposites. Effect of sliding direction and modification by ionic liquid. *Applied Surface Science*, vol. 257(21), pp. 9073-9081 (2011).
- [145] BROSTOW W, CHONKAEW W, MIRSHAMS R y SRIVASTAVA A. Characterization of grooves in scratch resistance testing. *Polymer Engineering & Science*, vol. 48, pp. 2060-2065 (2008).
- [146] BROSTOW W, HINZE JA y SIMÕES R. Tribological behavior of polymers simulated by molecular dynamics. *Journal of Materials Research*, vol. 19(03), pp. 851-856 (2011).
- [147] BROSTOW W y LOBLAND HEH. Brittleness of materials: implications for composites and a relation to impact strength. *Journal of Materials Science*, vol. 45(1), pp. 242-250 (2010).
- [148] BROSTOW W, LOBLAND HEH y NARKIS M. Sliding wear, viscoelasticity, and brittleness of polymers. *Journal of Materials Research*, vol. 21(9), pp. 2422-2428 (2006).
- [149] Determination of roughness parameters Ra, Rz, Rmax by means of stylus instruments, terms, measuring condition. *DIN 4768*, (1990).
- [150] Plastics - Standard atmospheres for conditioning and testing. *ISO 291*, (2005).
- [151] Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness. *ASTM D2240-05*, (2005).
- [152] Standard Test Method for Wear Rate and Coefficient of Friction of Materials in Self-Lubricated Rubbing Contact Using a Thrust Washer Testing Machine *ASTM D3702-94*, (2004).
- [153] FUKUSHIMA T y AIDA T. Ionic liquids for soft functional materials with carbon nanotubes. *Chemistry - A European Journal*, vol. 13(18), pp. 5048-5058 (2007).
- [154] Plastics - Epoxy Resins - Part 2: Preparation of Test Specimens And Determination of properties. *UNE-EN ISO 3673-2*, (2001).
- [155] EHRENSTEIN GW, RIEDEL G y TRAWIEL P. *Thermal Analysis of Plastics Theory and Practice*. Hanser vol. Hanser. (2004).
- [156] Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures *ASTM D4065*, (2001).
- [157] CARRION FJ, SANES J, BERMUDEZ MD y ARRIBAS A. New Single-Walled Carbon Nanotubes-Ionic Liquid Lubricant. Application to Polycarbonate-Stainless Steel Sliding Contact. *Tribology Letters*, vol. 41(1), pp. 199-207 (2011).